ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

28. BAND, HEFT 3

MIT 17 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (B)

Ausgegeben März 1935

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Otto Redlich, Eine allgemeine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotroper Molekeln. Bemerkungen über die Berechnungen harmonischer Kraftkonstanten. (Eingegangen am 2. 2. 35.)

Christian Hennings, Assoziation und Molekularpolarisation. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 2. 35.)

O. Grabowsky und *W. Herold*, Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol in indifferenten Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 35.)

J. A. Christiansen, Einige Bemerkungen zur Anwendung der Bodensteinschen Methode der stationären Konzentration der Zwischenstoffe in der Reaktionskinetik. (Eingegangen am 12. 2. 35.)

H. Sachsse und *E. Bartholomé*, Das Ultrarotspektrum, die Normalschwingungen und die intramolekularen Kräfte bei SeF_6 und TeF_6. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 2. 35.)

Erich Schneider, Der Prozess der Auslöschung der Fluoreszenz von Flüssigkeiten durch Halogenionen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 2. 35.)

Calorische Messungen an schwerem Wasser.

Von

E. Bartholomé und K. Clusius.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 35.)

Mit einem Bunsenschen Eiscalorimeter werden die Schmelz- und Sublimationswärme, sowie die mittleren spezifischen Wärmen zwischen −20° und 0° und zwischen 0° und 18° von D_2O gemessen. Auf den Schmelzpunkt von 3·8° umgerechnet, ergibt sich die Schmelzwärme zu 1522 cal, die Sublimationswärme zu 12631 cal. Demnach ist die Sublimationswärme um 3·8%, die Schmelzwärme um 6·1% höher als die entsprechenden Grössen des Wassers bei 0° C. Dieser Unterschied rührt von der verschiedenen zwischenmolekularen Nullpunktsenergie der beiden Wassersorten her. Die spezifischen Wärmen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des H_2O überein. Der Dampfdruck des schweren Eises beträgt bei 0° 3·65 mm *Hg* und 5·06 mm *Hg* am Tripelpunkt.

Der grosse relative Massenunterschied zwischen leichtem und schwerem Wasserstoff bringt es mit sich, dass fast alle Eigenschaften der Reinelemente und der die beiden Isotopen enthaltenden Verbindungen sehr auffällige Unterschiede zeigen. Das Wasser dürfte die bis jetzt am besten untersuchte Verbindung des D_2 sein. Nahezu alle Eigenschaften des schweren Wassers zeigen im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser sehr charakteristische Unterschiede, die man in vielen Fällen sogar zu einer Konzentrationsbestimmung des schweren Isotops verwenden kann. Diese Unterschiede lassen sich letzten Endes stets durch die Massendifferenz der beiden Isotopen, bzw. durch den hierdurch bedingten Unterschied der Nullpunktsenergien deuten.

In diesem Zusammenhange ist die Frage nach dem exakten Wert einiger Grössen von besonderem Interesse, die mit der inneren Energie nahe verknüpft sind. Dazu gehören die Verdampfungswärme, die Schmelzwärme und die spezifische Wärme des festen und flüssigen schweren Wassers. Bisher existierte nur eine Berechnung für die Differenz der Verdampfungswärme der beiden Wasserarten, die Lewis und Macdonald aus Dampfdruckdaten vorgenommen haben[1]). Danach ist die Verdampfungswärme zwischen 20° und 90° C beim schweren Wasser um 259 cal höher. Aus den Dampfdruckkurven geht

[1]) Lewis, G. N. und Macdonald, R. T., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3057.

aber schon hervor, dass dieser Unterschied bei tieferen Temperaturen grösser sein muss.

Wir haben nun einige genaue Messungen der Verdampfungs- und Schmelzwärme mit Hilfe eines Eiscalorimeters ausgeführt, das für den vorliegenden Zweck besonders geeignet ist[1]). Dieses Instrument vereinigt den Vorteil der einfachen Handhabung mit dem der grossen Messgenauigkeit, die selbst bei einer kleinen Substanzmenge voll ausgenutzt werden kann.

Versuchsanordnung.

Uns standen zur Durchführung der Versuche insgesamt 1·77 g schweres Wasser zur Verfügung, das wir nach dem elektrolytischen Verfahren gewonnen hatten[2]). Der Gehalt an D_2O betrug 99·7 %. Da der Unterschied der untersuchten Eigenschaften gegen gewöhnliches Wasser nur einige Prozente ausmacht, ist dieser Reinheitsgrad für die vorliegende Untersuchung vollkommen ausreichend.

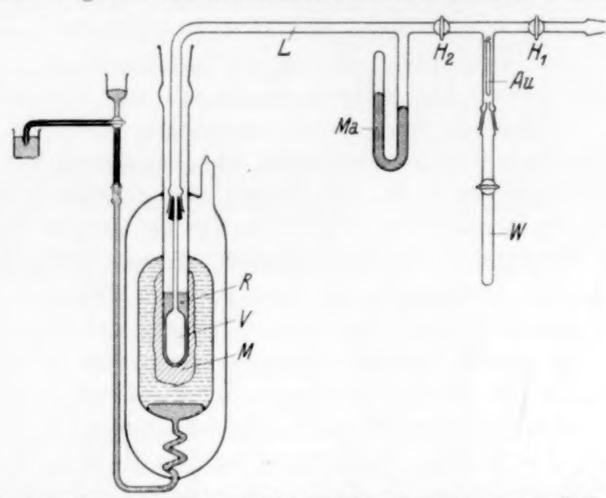
Wir verwendeten ein Bunsensches Eiscalorimeter[3]), das nach dem Vorschlag von Stern[4]) mit einem versilberten Vakuummantel umgeben war. Die Messung der Volumenänderung beim Schmelzen oder Gefrieren erfolgte nach Schuller und Wartha[5]) durch Wägung, wobei 15·460 mg Hg nach Behn[6]) einer kleinen Calorie entsprechen. Die thermische Isolation war so gut, dass die Gänge nur 0·2 bis 0·3 cal pro Stunde betrugen.

Die Figur gibt eine Vorstellung der Anordnung, wobei schon Teile der Apparatur eingezeichnet sind, die zur Messung der Verdampfungswärme dienten. Der Reaktionsraum R des Calorimeters war innen etwa 16 mm weit und mit so viel Paraffinöl gefüllt, dass ein guter Wärmekontakt zwischen dem Eismantel M und dem metallenen Versuchsgefäss V bestand. Eine Eispackung sorgte dafür, dass bis in unmittelbare Nähe des Wägegefässes der Quecksilberfaden, der die Verbindung mit dem Hg-Vorrat im Calorimeter herstellte, von Schwankungen der Zimmertemperatur nicht beeinflusst werden konnte. Das frei liegende Stück des Kapillarrohres war andererseits zu kurz, als

1) Zur Messung der Verdampfungswärme des H_2O benutzte schon Dieterici [Wied. Ann. **37** (1889) 564] das Eiscalorimeter. 2) Herrn Direktor Dr. Suchy aus Bitterfeld sind wir für die Überlassung des Ausgangsmaterials, das etwa 0·5 % D_2O enthielt, zu herzlichem Dank verpflichtet. 3) Bunsen, R., Ann. Physik (2) **141** (1870) 1. Vgl. auch Handb. d. Exper. Physik 8, 102. 4) Stern, T. E., Physic. Rev. **32** (1928) 298. 5) Schuller, A. und Wartha, V., Ann. Physik (3) **2** (1877) 359. 6) Behn, U., Ann. Physik (4) **16** (1905) 653.

dass Änderungen der Raumtemperatur die in ihm enthaltene Quecksilbermenge merklich beeinflusst hätten.

Zur Messung der Sublimationswärme wurde die Apparatur so benutzt, wie es die Zeichnung erkennen lässt. Das schwere Eis befand sich in dem Messinggefäss *V*, in das zum besseren Temperaturausgleich sechs sternförmig angeordnete Kupferdrahtnetze eingelötet waren. Durch ein 3 mm weites Neusilberrohr von 0·2 mm Wandstärke stand der Verdampfungsraum über einen eingekitteten Metallglasschliff mit der Rohrleitung *L* in Verbindung. Der Druck konnte dabei an dem abgekürzten Manometer *Ma* beobachtet werden. Zum



Schematische Anordnung zur Messung der Sublimationswärme von D_2O mit einem Eiscalorimeter. Die Eispackung um das Calorimeter ist fortgelassen.

Auffangen des verdampften Wassers diente ein Wägeröhrchen *W* mit einem Hahn; es trat über die Hähne H_1 und H_2 entweder mit einer Hochvakuumpumpe oder mit dem Calorimeter in Verbindung.

Ein Versuch verlief so, dass das schwere Wasser in den Verdampfer *V* im Hochvakuum eindestilliert und mit flüssiger Luft abgekühlt wurde, bis man sicher sein konnte, dass der gesamte Inhalt erstarrt war. Dann wurde das ganze System von der Hochvakuumpumpe abgenommen und in das Calorimeter gesenkt. Nach etwa 4 Stunden konnte mit der Gangbeobachtung für die Vorperiode begonnen werden, die sich auf weitere 4 Stunden erstreckte. Der eigentliche Versuch von rund 1 Stunde Dauer wurde durch Kühlen des gewogenen Wägeröhrchens mit flüssiger Luft und so weites Öffnen der

entsprechenden Hähne eingeleitet, dass das Manometer einen etwa 1 mm niedrigeren Druck als bei 0° C zeigte. Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, dass eine kleine aber deutlich nachweisbare Menge Quecksilber aus dem Manometer während der Hauptperiode in das Wägeröhrchen destillierte. Daher wurde ein dünnes, spiralig aufgerolltes Goldblech *Au* an der bezeichneten Stelle eingeführt, das diesen Übelstand vollständig beseitigte. Wenn etwa 0·25 bis 0·4 g D_2O überdestilliert waren, wurde die Nachperiode durch Schliessen der Hähne begonnen und die Gewichtszunahme des Wägeröhrchens festgestellt.

Zur Ermittelung der Schmelzwärme und der Molwärmen destillierten wir die gesamte, dem Gewicht nach bekannte Wassermenge in den Verdampfer und sägten das Neusilberrohr über dem Verdampfer durch. Die Öffnung wurde mit einem geeigneten Messingkopf verschlossen und durch vorsichtiges Verlöten völlig abgedichtet. Über dem Eiscalorimeter war bei diesen Versuchen ein Vorwärmer angebracht, der mit Wasser oder gekühltem Alkohol auf eine bekannte Temperatur eingestellt werden konnte. Man hängte dann das Metallgefäss mit dem schweren Wasser während der Vorperiode in den Vorwärmer, der zum besseren Temperaturausgleich mit Wasserstoff durchspült wurde. Es zeigte sich im allgemeinen, dass beim Einwerfen von Zimmertemperatur in das Calorimeter eine Kristallisation des Inhaltes ausblieb. Wegen dieser Unterkühlungsfähigkeit[1]) konnte die spezifische Wärme des schweren Wassers bis 0° C direkt gemessen werden; die Wärmekapazität des Metallgefässes liess sich aus Blindversuchen ermitteln. In entsprechender Weise massen wir die mittlere Molwärme des schweren Eises zwischen −20° und 0° C.

Hatte man das schwere Wasser vor einer Messung der Schmelzwärme auf Zimmertemperatur erwärmt, so trat die erwähnte Schwierigkeit auf, dass trotz einer Unterkühlung von $3{\cdot}8_2$° die Kristallisation ausblieb. Wir haben daher das schwere Wasser für diese Versuche zunächst durch Eintauchen in flüssige Luft gefroren und dann im Vorwärmer zwischen 4° bis 5° C aufgeschmolzen. Wurde mit dem so vorbehandelten Wasser der Versuch ausgeführt, so trat einige Male sofortige Kristallisation ein. Aus der Tatsache, dass die gemessene Schmelzwärme unabhängig von der mehrere Stunden betragenden Dauer des Auftauens war, konnte man schliessen, dass keine Reste von Eis mehr in dem Gefäss waren.

---

[1]) Siehe auch TAMMANN, G. u. BANDEL, A., Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 12.

Bei einigen Versuchen trat zunächst Unterkühlung ein, jedoch kristallisierte das Wasser dann nach 3 bis 8 Stunden. Gerade diese Versuche waren sehr erwünscht, weil sich aus ihnen ohne jede Korrektur die Schmelzwärme bei 0° ergab, während bei den anderen Versuchen die bei der Abkühlung auf 0° abgegebene Wärmemenge abgezogen werden musste.

Es konnten Zweifel bestehen, ob bei der Erstarrung des D_2O wirklich die gesamte Substanzmenge erfasst wird oder ob nicht einige kleine Tröpfchen flüssig zurückbleiben. Das scheint uns aber ausgeschlossen zu sein. Einmal stimmen die gemessenen Schmelzwärmen gut miteinander überein, was nicht möglich ist, wenn eine Unsicherheit hinsichtlich der erstarrten Menge vorliegt. Zum anderen muss man bedenken, dass nach einer partiellen Erstarrung alle Flüssigkeitströpfchen gegen Eis instabil sind und durch Destillation verschwinden müssen. Dieser Effekt würde einen grossen Gang in der Nachperiode zur Folge haben; ein solches Verhalten wurde jedoch nie beobachtet.

Fehlerquellen.

Um einen Überblick über die Genauigkeit der Versuche zu bekommen, ist es zunächst notwendig, den Einfluss der Gangkorrektur zu betrachten. Wie schon bemerkt, betrug der stündliche Wärmeübergang 0·2 bis 0·3 cal entsprechend einer Gewichtsänderung der Quecksilberwägegefässe von 3 bis 5 mg. Bei der Messung der Sublimationswärme wurde eine Gewichtsänderung von 4 bis 4·3 g Hg erzielt. Die Unsicherheit der Gangkorrektur kann auf etwa 30 %, d. h. 1 bis 1·5 mg, Gewichtsänderung veranschlagt werden. Danach muss man erwarten, dass die Verdampfungswärme durch die Unsicherheit in der Hg-Mengenbestimmung um nicht mehr als 0·2 bis 0·4 ‰ beeinflusst werden kann. Das Wägeröhrchen mit D_2O wurde auf 0·1 mg genau gewogen. Da die gesamte Gewichtsänderung des Röhrchens gegen 400 mg betrug, machte die so auftretende Unsicherheit 0·5 ‰ aus. Danach durfte man erwarten, dass die Ergebnisse innerhalb von 1 bis 2 ‰ übereinstimmen, was in der Tat zutraf.

Ein Punkt verdient noch genauere Besprechung. Bei der Bestimmung der Sublimationswärme kann nämlich ein systematischer Fehler in folgender Weise eingeschleppt werden: Das schwere Eis verdampft nicht genau unter seinem Sättigungsdruck bei 0°, sondern zur Aufrechterhaltung der Strömung notwendigerweise unter einem etwas kleineren Druck, d. h. bei tieferer Temperatur. Der Druck wurde nun

in der Nähe des drosselnden Hahnes, also sicher zu klein gemessen. Beim Schliessen des Hahnes stellte sich in der Tat der Sättigungsdruck fast momentan wieder ein. Man kann annehmen, dass ungünstigen Falles der Dampfdruck unmittelbar über dem Kondensat um 0·5 mm entsprechend maximal 3° C unterschritten wurde. Diese Unterschreitung spielt nur dann keine Rolle, wenn man sicher ist, dass der Dampf noch im Abzugsrohr, soweit es in das Calorimeter reicht, die Temperatur von 0° C wieder annimmt, da dann nach dem ersten Hauptsatz doch die Verdampfungswärme bei 0° C resultiert. Verlässt aber der Dampf das Calorimeter kälter, sagen wir um 1°, so wird dadurch die Verdampfungswärme um $1 \cdot 8/2\, R$ cal, d. h. um 0·7 ‰, zu klein gefunden. Wir haben für diese Fehlermöglichkeit keine Korrektur angebracht, weil wir bei einer Variation der Verdampfungsgeschwindigkeit keine systematische Beeinflussung der Verdampfungswärme erkennen konnten. Wir glauben, dass der Fehler kleiner ist, als es hier angenommen wurde; jedenfalls liegt er noch innerhalb der erreichten Messgenauigkeit.

Bei der Ermittelung der Schmelzwärme trat eine zweimal kleinere Wärmetönung auf; diese wurde etwa in ½ Stunde frei und war an sich auf etwa 1 ‰ genau bekannt. Es ist aber zu berücksichtigen, dass für die Abkühlung auf 0° dem Messinggefäss mit seinem Inhalt eine bestimmte Wärmemenge entzogen werden musste. Dieser Betrag machte etwa 10 % der gemessenen Wärmetönung aus und lag für die Wärmekapazität auf ±1 % und für die Grösse der Temperaturdifferenz ebenfalls auf ±1 % fest. Der Mittelfehler für die Schmelzwärme sollte daher 0·5 % nicht wesentlich übersteigen.

Sehr viel ungünstiger liegen die Verhältnisse für die Bestimmung der mittleren Molwärmen. Die gesamte Wärmetönung wurde zwar in ½ Stunde frei, jedoch betrug die Gewichtsänderung nur 0·6 bis 0·8 g *Hg* für das gefüllte und 0·4 g *Hg* für das leere Messinggefäss. Bei den Messungen der Molwärme der Flüssigkeit liess sich die Anfangstemperatur, da sie in der Nähe der Zimmertemperatur lag, in dem Vorwärmer leicht auf 0·1° festhalten, so dass die hierdurch bedingte Unsicherheit nicht grösser als 0·5 % ist. Bei −20° dagegen ist der entsprechende Fehler bei der einfachen von uns verwendeten Anordnung etwa zwei- bis dreimal so gross. Insgesamt ist die Genauigkeit für die Molwärme des flüssigen D_2O auf ±1 %, für die des festen D_2O auf 2 bis 3 % zu veranschlagen.

Ergebnisse und Diskussion.

Der Dampfdruck des schweren Eises bei 0° C wurde an dem Manometer der Verdampfungsapparatur wiederholt abgelesen werden; wir fanden ihn zu 3·65 ± 0·05 mm *Hg*. Gewöhnliches Eis hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 4·58 mm *Hg*; demnach ist er um das 1·25fache grösser als der des schweren.

Extrapoliert man die von Lewis und Macdonald[1]) angegebene Dampfdruckkurve in einem log p, $1/T$-Diagramm auf den Schmelzpunkt des D_2O, so erhält man einen Dampfdruck von 5·1 mm. Die Umrechnung unseres bei 0° gemessenen Dampfdruckes mit der Beziehung

$$\frac{\Delta \ln p}{\Delta T} = \frac{L}{RT^2}$$

ergibt für den Tripelpunkt des D_2O einen Dampfdruck von 5·06 mm in guter Übereinstimmung mit dem Lewisschen Wert, wenn man für L die von uns bestimmte Sublimationswärme bei 0° C einsetzt.

Tabelle 1 und 2 bringen die Beobachtungsdaten für die Sublimations- und Schmelzwärmen. Es ist jedesmal die verwendete Substanzmenge, die für den Temperaturgang korrigierte Änderung der *Hg*-Menge und die daraus errechnete Wärmetönung pro Mol angegeben.

Tabelle 1. Sublimationswärme bei 0° C.

	Substanz D_2O in g	Verdampfungsdruck mm *Hg*	Menge *Hg* in g (korrigiert)	Wärmetönung cal/g	Mittelwert
1.	0·4107	2·5	$4·003_1$	630·8	12635 cal/Mol
2.	0·4356	1·9	$4·256_2$	630·4	
3.	0·4417	2·1	$4·312_1$	631·5	

Tabelle 2. Schmelzwärme bei 0° C.
$1·762_5$ g D_2O entsprechend 0·08801 Mole[2]).

	Ausgangstemperatur °C	Menge *Hg* in g (korrigiert)	Wärmetönung cal/g	Mittelwert
1.	4·32	2·028	74·45[3])	1488 cal/Mol
2.	4·75	2·016	74·00	
3.	4·45	2·035	74·70	
4.	4·06	2·016	74·00	

In der Tabelle 3 sind die Bestimmungen für die Molwärme des flüssigen und festen D_2O angeführt.

---

1) Lewis, G. N. und Macdonald, R. T., loc. cit. 2) Das Molekulargewicht des D_2O wurde zu 20·027 angenommen. 3) Bei Versuch 1 trat nach 3 Stunden Kristallisation ein; dieser Versuch erhielt das doppelte Gewicht.

Tabelle 3. Molwärme. $1{\cdot}762_5$ g D_2O entsprechend 0·08801 Mole.

		Anfangs-temp. °C	Menge Hg in g	Wärmekapazität	Mittelwert	Molwärme
Gefüllt	1.	$17{\cdot}9_6$	$0{\cdot}836_2$	3·01 cal	$3{\cdot}00_5$ cal	$\bar{C}_{\text{flüss}} = 18{\cdot}1_8$ cal
	2.	$18{\cdot}3_4$	$0{\cdot}849_8$	3·00 „		
Leer	3.	$18{\cdot}5_2$	0·404	1·41 „	1·40 „	
	4.	$18{\cdot}0_4$	0·388	1·39 „		
Gefüllt	5.	−19·8	0·634	2·10 „	2·09 „	$\bar{C}_{\text{fest}} = 8{\cdot}1_8$ „
	6.	−20·6	0·652	2·08 „		
Leer	7.	−20·8	0·447	1·39 „	1·37 „	
	8.	−20·7	0·421	1·35 „		

Um die Versuchsergebnisse am D_2O mit denen für H_2O zu vergleichen, ist es zweckmässig, die entsprechenden Daten bei korrespondierenden Temperaturen — etwa den Schmelzpunkten — gegenüberzustellen.

Die Schmelzwärme des schweren Wassers am Tripelpunkt $L_e^{3{\cdot}82^\circ}$ ergibt sich aus der Beziehung

$$L_e^{3{\cdot}82^\circ} = L_e^0 + (\bar{C}_{\text{flüss}} - \bar{C}_{\text{fest}}) \cdot 3{\cdot}82^\circ.$$

Für die spezifische Wärme der Flüssigkeit kann die direkt erhaltene mittlere Molwärme eingesetzt werden, unter der wahrscheinlich zutreffenden Voraussetzung, dass ähnlich wie bei H_2O in dem Temperaturbereich von 0° bis 18° C nur eine geringe Temperaturabhängigkeit vorliegt. Die Molwärme $\bar{C}_{\text{fest}}$ in diesem Intervall haben wir zu 9·0 cal angenommen, ebenfalls unter der Voraussetzung, dass die Temperaturabhängigkeit der Molwärme des festen D_2O von der des festen H_2O[1]) nicht wesentlich verschieden ist.

In entsprechender Weise erhält man für die Sublimationswärme des schweren Eises an seinem Tripelpunkt

$$L_S^{3{\cdot}82^\circ} = L_S^0 + (C_{p\,\text{gas}} - \bar{C}_{\text{fest}}) \cdot 3{\cdot}82^\circ,$$

wobei L_S^0 die Sublimationswärme von schwerem Eis bei 0° bedeutet. Die spezifische Wärme des D_2O-Dampfes wird durch die Beziehung

$$C_{p\,\text{gas}} = 8/2\ R + PE\ (1695/T) + PE\ (3732/T) + PE\ (3960/T)$$

wiedergegeben. Die charakteristischen Temperaturen in den PLANCK-EINSTEIN-Funktionen haben wir aus den Ultrarotfrequenzen[2]) und dem RAMAN-Spektrum[3]) des D_2O-Dampfes abgeleitet. Es ist beachtenswert, dass die Schwingungswärme des D_2O-Dampfes bei diesen Temperaturen bereits 0·16 cal beträgt, während die des H_2O-Dampfes erst bis auf 0·03 cal angeregt ist.

[1]) SIMON, F. u. LANGE, F., Z. Physik **38** (1926) 227. [2]) BARTHOLOMÉ, E. u. CLUSIUS, K., Z. Elektrochem. **40** (1934) 529. [3]) WOOD, Physic. Rev. **45** (1934) 732.

Man erhält folgende Gegenüberstellung für die Wärmetönungen am Tripelpunkt:

Tabelle 4.

	D_2O	H_2O	Wärmetönung D_2O / Wärmetönung H_2O
Schmelzwärme am jeweiligen Schmelzpunkt	1522 cal	1435 cal	$1·06_1$
Sublimationswärme am jeweiligen Schmelzpunkt	12631 „	12170 „	$1·03_8$
Verdampfungswärme am jeweiligen Schmelzpunkt	11109 „	10735 „	$1·03_4$

In der letzten Spalte ist das Verhältnis der Wärmetönungen von schweren zu denen des leichten Wassers angegeben. Hier sieht man besonders deutlich, dass die Zustandsänderungen des schweren Wassers um mehrere Prozente höhere Wärmetönungen erfordern.

Dieser Befund erklärt sich zwanglos durch den Unterschied der zwischenmolekularen Nullpunktsenergien. Man kann annehmen, dass die Bewegung der D_2O- bzw. H_2O-Moleküle in identischen Potentialmulden stattfindet, wenn die etwas verschiedene Wechselwirkung der Kerne auf die Elektronen unberücksichtigt bleibt, da sie praktisch nicht ins Gewicht fällt. Die Nullpunktsschwingung des D_2O-Moleküls liegt wegen seiner grösseren Masse im Mittel dem Boden der Potentialmulde um 5% näher als die des H_2O-Moleküls. Infolgedessen muss dem schweren Wasser ein entsprechend höherer Energiebetrag zugeführt werden, um es aus der Potentialmulde herauszuheben.

Noch viel deutlicher hat man diese Verhältnisse beim schweren und leichten Wasserstoff beobachtet[1]). Da die Differenz der Nullpunktsenergien von H_2O und D_2O an den Schmelzpunkten gegenüber kT sehr viel kleiner ist als bei H_2 und D_2, so tritt ihr Einfluss beim Wasser lange nicht so stark hervor wie beim Wasserstoff.

Die Molwärme der Flüssigkeit beim D_2O sollte die des H_2O übersteigen. Einmal muss man berücksichtigen, dass die innermolekularen Schwingungen beim D_2O zeitiger erregt werden, was in einer Erhöhung der Molwärme zum Ausdruck kommt.

Ausserdem sollte die kleinere Nullpunktsenergie des D_2O bewirken, dass seine Assoziationswärme grösser als die des H_2O ist. Dieser Umstand hat ebenfalls eine Vergrösserung der Molwärme zur Folge, da mit steigender Temperatur zur Depolymerisation eine

[1]) CLUSIUS, K. u. BARTHOLOMÉ, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (3) **1** (1934) 55.

grössere Energiezufuhr gebraucht wird als beim H_2O. Die Genauigkeit unserer Molwärmebestimmung für die Flüssigkeit reicht noch nicht aus, um diese Frage eindeutig zu entscheiden. Denn innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen stimmen die mittleren Molwärmen des D_2O mit denen des H_2O überein; immerhin liegen die Mittelwerte der Messpunkte etwas höher als beim normalen Wasser.

Für eine stärkere Assoziation des D_2O spricht auch der Unterschied seiner Schmelzentropie, die 5·50 Einheiten beträgt, gegen den Wert von 5·25 Einheiten beim H_2O. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, dass besonders hohe Werte für die Schmelzentropie bei stark assoziierenden Flüssigkeiten vorkommen[1]). Der auffällige Unterschied in der Grösse der Schmelzentropien für die beiden Wassersorten dürfte wenigstens teilweise durch einen stärkeren Assoziationsgrad des D_2O bedingt sein.

Eine weitere Verfolgung dieser Aufgabe wäre im Hinblick auf die nur unvollständig bekannten Assoziationsverhältnisse des Wassers von Interesse. Es liegen genug Anzeichen vor — etwa die Verschiebung des Dichtemaximums beim D_2O auf 11·6° C und die etwas zu kleine Dichte —, dass das schwere Wasser dicht über seinem Schmelzpunkt dem Eiszustand näher steht als das leichte Wasser.

Die voranstehend beschriebenen Messungen wurden im Herbst 1934 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind wir mit einer Arbeit von La Mer und Baker[2]) bekannt geworden, die aus der Gefrierpunktserniedrigung von 16·9 g D_2O durch KCl auf einen Wert von 1510 cal für die Schmelzwärme kommen. Sie halten aber ihre Zahl für mindestens um 10 cal zu niedrig; sollte diese Schätzung zutreffen, so ist der so unabhängig ermittelte Wert für die Schmelzwärme in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung errechnet sich aus unserer Schmelzwärme zu 2·050° für D_2O; die des H_2O beträgt dagegen 1·859°.

Ferner kann man nach den von Megaw[3]) gemessenen Gitterkonstanten das Molvolumen des festen D_2O um 1·5‰ grösser als das

[1]) Clusius, K. Z. Elektrochem. **39** (1933) 598. [2]) La Mer, V. K. und Baker, W. N., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2641. [3]) Siehe bei Farkas, A., Heavy Hydrogen. Cambridge 1935.

des H_2O ansetzen. Zieht man noch den Ausdehnungskoeffizienten des schweren Wassers heran, so erhält man für die Molvolumina an den Tripelpunkten und die Neigung der Schmelzkurven folgende Werte:

Molvolumen cm³

	Eis	Wasser	Δv cm³	dp/dT in Atm./Grad
H_2O	$19{\cdot}65_7$	$18{\cdot}01_8$	−1·64	132
D_2O	$19{\cdot}68_6$	$18{\cdot}10_6$	−1·58	143

Die Schmelzkurve des D_2O sollte also an ihrem Beginn um 6 bis 7% steiler verlaufen als die des H_2O[1]).

[1]) Siehe auch TAMMANN, G. und BAUDEL, G., Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935) 391.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Würzburg, Physik.-chemische Abteilung des chemischen Universitätsinstituts.

Bildungsgeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Anlaufvorganges.

Von

H. Reinhold und **Hans Möhring.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 1. 35.)

I. Problemstellung. Die Theorie des „Anlaufvorganges" von C. Wagner soll experimentell geprüft werden. Zu diesem Zweck werden Bildungsgeschwindigkeit und spezifische Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers gemessen.

II. Bestimmung der Anlaufkonstante des Systems $Ag \mid \beta\text{-}Ag_2S \mid S_{fl}$. Mit Hilfe einer automatischen Registriervorrichtung wird die Zeit gemessen, in der ein in geschmolzenem Schwefel befindlicher Silberdraht bekannter Stärke in β-Schwefelsilber umgewandelt wird. Zwischen 130° und 170° C wird die Anlaufkonstante durch die Gleichung:

$$k = 17\, e^{-10500/T}$$

wiedergegeben.

III. Die elektrische Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers. Die spezifische Leitfähigkeit des $\beta\text{-}Ag_2S$ ist sehr stark von dem Gehalt an überschüssigem Schwefel abhängig. Für das mit flüssigem Schwefel im Kontakt befindliche Ag_2S wird sie zwischen 130° und 170° C durch die Gleichung:

$$\varkappa^S = 8 \cdot 10^8 \cdot e^{-10700/T},$$

für das reine, von überschüssigem Schwefel befreite $\beta\text{-}Ag_2S$ zwischen 20° und 180° C (Urasow) durch die Gleichung:

$$\varkappa^N = 6 \cdot 10^6 \cdot e^{-6800/T}$$

dargestellt.

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse. Wie der Vergleich der Temperaturkoeffizienten von Anlaufkonstante und spezifischer Leitfähigkeit ergibt, ist für die Anlaufgeschwindigkeit die spezifische Leitfähigkeit des mit Schwefel in Berührung befindlichen Materials $\varkappa^S$ massgebend. Während sich unter Verwendung der $\varkappa^N$-Werte für die Anlaufkonstante 500- bis 700-fach zu hohe Werte berechnen, weichen die mit $\varkappa^S$ berechneten Werte nur noch um den Faktor ~ 8 von den gefundenen ab. — Wie der Vergleich der aus den Diffusionskonstanten berechneten Leitfähigkeit mit den gemessenen Werten ergibt, ist das schwefelfreie $\beta\text{-}Ag_2S$ ein gemischter Leiter mit mehr als 99% Elektronenleitung.

Die von C. Tubandt gemessenen Überführungszahlen (20% Elektronenleitung) beziehen sich auf mit Schwefel (elektrolytisch) gesättigtes β-Schwefelsilber.

I. Problemstellung.

Der Mechanismus des „Anlaufvorganges" bzw. der Bildung von Metallverbindungen aus ihren Elementen kann für eine Reihe von Fällen, nämlich die Bildung der Verbindungen des Silbers und Kupfers mit Schwefel, Selen, Tellur (und den Halogenen), als experimentell sichergestellt gelten[1] [2]). Danach wandern während der Reaktion in der Anordnung: $Me \mid MeX \mid X$ nicht die negativen Elemente X, sondern die Metalle (Metallionen + Elektronen) durch beliebig dicke „Anlaufschichten" hindurch, so dass die eigentliche Neubildung der Verbindungen MeX an der Phasengrenze $MeX \mid X$ erfolgt. Für die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindungen ist daher eine nahe Beziehung zur (elektrolytischen und elektronischen) Leitfähigkeit zu erwarten, die nach einer Theorie des Anlaufvorganges von C. WAGNER[1]) in der Gleichung:

$$[(n_1 + n_2) n_3 \cdot \varkappa / 96500] \cdot E = k \qquad (1)$$

einen quantitativen Ausdruck findet. In dieser Gleichung bedeuten: n_1, n_2, n_3 = Überführungszahlen von Kationen, Anionen und Elektronen, $\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit der Verbindung in der Anlaufschicht, wobei gegebenenfalls zu beachten ist, dass die spezifische Leitfähigkeit und damit wohl auch die Überführungszahlen der Verbindungen durch die Gegenwart von überschüssigem Schwefel, Selen usw. erheblich beeinflusst werden können[3]). E ist die der Affinität der Reaktion $Me + X = MeX$ entsprechende EMK, die mit für den vorliegenden Zweck hinreichender Genauigkeit aus thermischen Daten berechnet, oder auch experimentell bestimmt werden kann[4]). Die Konstante k wird als (rationelle) Anlaufkonstante bezeichnet und ist durch die Gleichung:

$$\frac{dn}{dz} = k \frac{q}{\Delta x} \qquad (2)$$

definiert. (dn/dz = Anlaufgeschwindigkeit, d. h. Zunahme der Verbindung in der Anlaufschicht in Äquivalenten pro Sekunde, q = Querschnitt in cm^2, x = Dicke der Anlaufschicht in cm). Die von C. WAGNER (loc. cit.) durchgeführte experimentelle Prüfung seiner Theorie hat im Falle der Bildung von α-Ag_2S bei 220° C und von Cu_2O bei 1000° C zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

[1]) WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 42; **21** (1933) 25. [2]) TUBANDT, C., REINHOLD, H. und NEUMANN, A., Z. Elektrochem. **39** (1933) 228. [3]) TUBANDT, C. und REINHOLD, H., Z. Elektrochem. **37** (1931) 589. Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 874. TUBANDT, C., REINHOLD, H. und NEUMANN, A., loc. cit. [4]) REINHOLD, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 361. Für die EMK der Ag_2S-Bildungskette gilt: $E \simeq 0{\cdot}2$ Volt.

Ziel der nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen ist die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit und der spezifischen Leitfähigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit zur Prüfung der aus Gleichung (1) sich ergebenden Folgerungen. Die zur Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit angewandte Methode gründet sich auf die Bestimmung der Zeit, nach der ein Metalldraht bekannter Stärke vollständig in die Metallverbindung umgewandelt ist. Als Indikator für das Ende der Reaktion wurde die nach vollständiger Umwandlung des Metalls in die Verbindung auftretende sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit verwendet. Zeit, Leitfähigkeit und Temperatur wurden mit Hilfe eines Sechsfarbenschreibers von Siemens, der von früheren Untersuchungen her zur Verfügung stand, automatisch registrierend gemessen. Zur Untersuchung musste eine Reaktion verwendet werden, deren Dauer wenigstens 1 Stunde beträgt, da sonst die Temperaturen bzw. die Reaktionszeiten nicht genügend definiert waren. Die Bildung der α-Modifikationen von Ag_2S, Ag_2Se und Ag_2Te, an denen im wesentlichen die früheren Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion durchgeführt worden sind, und für die auch einige andere zur Prüfung der Theorie erforderliche Daten bereits bekannt sind, konnte nach der angewandten Methode nicht mit hinreichender Genauigkeit untersucht werden, weil ihre Geschwindigkeit zu gross ist. Ein Silberdraht von 0·1 mm Stärke z. B. wird in Berührung mit flüssigem Schwefel bei einer Temperatur von 200° bis 300° C in wenigen Minuten vollständig in Ag_2S umgewandelt. Sehr geeignet zur Untersuchung erwies sich dagegen die Bildung von β-Ag_2S (unterhalb 179° C), bei der je nach Stärke der verwendeten Silberdrähte und der Temperatur (130° bis 170° C) Reaktionszeiten von 1 bis 30 Stunden zu messen waren. Unter denselben Bedingungen und im gleichen Temperaturgebiet wurde auch die spezifische Leitfähigkeit des β-Ag_2S gemessen.

II. Bestimmung der Anlaufkonstante des Systems $Ag \mid \beta\text{-}Ag_2S \mid S_{fl}$.

Zur Bestimmung der Anlaufkonstante wurden an Nickelelektroden befestigte Silberdrähte von 0·02 bis 0·05 cm Durchmesser ($=2r$) und etwa 5 cm Länge in ein Gefäss mit geschmolzenem Schwefel, das gleichzeitig als Thermostat diente, eingetaucht. In der Schwefelschmelze befanden sich ferner die Schutzrohre zweier Thermoelemente aus Kupfer—Konstantan, von denen das eine direkt an den Sechsfarbenschreiber angeschlossen war und zur Temperaturmessung diente.

In den Stromkreis des zweiten, gleichfalls mit dem Sechsfarbenschreiber verbundenen Thermoelementes wurde der Silberdraht eingeschaltet. Fast während der ganzen Versuchsdauer ergaben beide Thermoelemente infolge des geringen Widerstandes des Silberdrahtes im Vergleich zu dem des Galvanometers den gleichen Galvanometerausschlag bzw. die gleiche Kurve auf dem Registrierpapier. Das Ende der Reaktion wurde angezeigt durch ein sprunghaftes Zurückbleiben des Galvanometerausschlages des zweiten Thermoelementes, hervorgerufen durch die sprunghafte Widerstandsänderung des nunmehr völlig in β-Ag_2S umgewandelten Silberdrahtes. — Der Vorschub des Registrierpapieres betrug 2 cm pro Stunde, wobei der Fallbügel alle 20 Sekunden betätigt, das die Reaktionsdauer anzeigende Thermoelement also alle 2 Minuten registriert wurde. (Bei Bedarf kann die Schaltzeit durch Verbindung einer Messstelle mit mehreren Kontaktstellen des Farbenschreibers bis auf 20 Sekunden abgekürzt werden.) Aus der registrierten Kurve konnte also die Reaktionsdauer bis auf etwa 2 Minuten genau abgelesen werden, während die zu messenden Zeiten 1 bis 30 Stunden betrugen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche entsprach nicht immer der im Einzelfall erreichbaren Ablesegenauigkeit, weil der zylinderförmige Silberdraht nicht völlig gleichmässig angegriffen wird. Das dürfte auch der Grund dafür sein, dass die mit verschiedenen Drahtstärken durchgeführten Versuche unter sonst gleichen Bedingungen sehr viel stärker voneinander abweichende Werte für die Anlaufkonstante ergeben, als die Versuche mit gleicher Drahtstärke. Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Versuche seien folgende Daten angeführt: Bei einer Temperatur von 162° C und einer Drahtstärke von 0·3 mm betrugen die Reaktionszeiten 3·4, 3·25, 3·25, 3·25 Stunden, bei 156° C und einer Drahtstärke von 0·2 mm 2·35, 2·55, 2·6 Stunden. Zur Berechnung der Anlaufkonstante k wurde die den Versuchsbedingungen (runde Drähte) angepasste Gleichung[1]):

$$k = \frac{r^2}{4z} \cdot \frac{1}{V_{Me}} \cdot \frac{V}{V - V_{Me}} \cdot \ln \frac{V}{V_{Me}} \qquad (3)$$

verwendet, die der während der Reaktion stattfindenden Volumänderung des Silberdrahtes Rechnung trägt. Darin bedeuten V das Äquivalentvolumen der Anlaufschicht (Ag_2S), V_{Me} dasjenige des Metalls.

[1]) Wagner, C., Briefliche Mitteilung, vgl. Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25; Gleichung (38), die für konstant bleibende Querschnitte (Metallplatte) abgeleitet ist.

Tabelle 1.
Anlaufkonstante des Systems Silber–Schwefel (β-Ag_2S).

$$k_{\text{gef}} = \frac{r^2}{4 \cdot z} \cdot \frac{1}{V_{Ag}} \cdot \frac{V_{Ag_2S}}{V_{Ag_2S} - V_{Ag}} \cdot \ln \frac{V_{Ag_2S}}{V_{Ag}}\,.$$

$$k_{\text{ber}} = 16·9 \cdot e^{-10500/T}.$$

t° C	$1/T \cdot 10^5$	$2r$ cm	z Sekunden	$k \cdot 10^{10}$ [1]) gef.	$k \cdot 10^{10}$ [1]) ber.
130	248	0·02	34500	0·90	0·83
		0·03	45300	1·54	
		0·05	108000	1·79	
				Mittel: 1·41	
148	237	0·02	11050	2·80	2·64
		0·03	26350	2·64	
				Mittel: 2·72	
156	234	0·02	9000	3·44	3·61
		0·03	15120	4·60	
		0·05	64260	3·01	
				Mittel: 3·68	
162	230	0·02	6840	4·52	5·51
		0·03	11700	5·95	
		0·05	29340	6·60	
				Mittel: 5·69	
172	225	0·02	3960	7·81	9·31
		0·03	8640	8·06	
		0·05	34380	5·75	
				Mittel: 7·21	
		α-Ag_2S (nach C. WAGNER).			
220	—	—	—	16000	

Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse für verschiedene Temperaturen und Drahtstärken. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von drei bis vier Einzelwerten. Wie die unter k_{ber} verzeichneten Daten zeigen, werden die gefundenen Werte durch die Gleichung:

$$k_{\text{ber}} = 17 \cdot e^{-10500/T} \tag{4}$$

gut dargestellt, wobei T die absolute Temperatur bedeutet.

III. Die elektrische Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers.

Während die elektrische Leitfähigkeit des α-Ag_2S in letzter Zeit mehrfach gemessen worden ist[2]), liegen über die Leitfähigkeit des

[1]) Äquivalente · cm^{-1} · sec^{-1}. [2]) BAEDECKER, K., Ann. Physik **22** (1907) 749. KLAIBER, F., Ann. Physik **3** (1929) 229. TUBANDT, C. und REINHOLD, H., Z. Elektrochem. **37** (1931) 589.

β-Ag_2S nur die Untersuchungen von URASOW[1]) vor. Die von diesem Autor angegebenen Daten können jedoch für unsere Zwecke nicht ohne weiteres übernommen werden, weil sie sich auf ein Material beziehen, das mit dem während des Anlaufvorganges sich bildenden Ag_2S nicht identisch zu sein braucht. Wie nämlich aus den Messungen verschiedener Autoren hervorgeht[2]), ist die Leitfähigkeit einer ganzen Anzahl von Halbleitern von der Gegenwart (Partialdruck) von zum Teil sehr geringen überschüssigen Mengen der negativen Komponente der Verbindungen abhängig. Insbesondere ist die Leitfähigkeit des α-Ag_2S[3]) in Berührung mit Schwefeldampf oder mit flüssigem Schwefel ($\varkappa^S$) sehr viel geringer als in völlig reinem, schwefelfreiem Zustand ($\varkappa^N$). Bei 200° C z. B. betragen die beiden Leitfähigkeitswerte $\varkappa^S \simeq 35$ und $\varkappa^N \simeq 800$ Ohm$^{-1}\cdot$cm^{-1}. Es war daher zu untersuchen, ob eine ähnliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Schwefelgehalt auch für das β-Ag_2S zutrifft. Wir haben aus diesem Grunde in erster Linie die Leitfähigkeit des mit flüssigem Schwefel in Berührung stehenden Schwefelsilbers untersucht, haben damit also Bedingungen geschaffen, die denen sehr ähnlich sind, unter denen sich das Schwefelsilber während der Anlaufversuche bildet. Völlig gleichartige Bedingungen lassen sich auf diese Weise allerdings nicht realisieren, da während der Anlaufversuche das Schwefelsilber gleichzeitig sowohl mit flüssigem Schwefel, als auch mit metallischem Silber in Berührung steht (vgl. weiter unten).

Zur Messung wurden, wie bei den früheren Untersuchungen am α-Ag_2S, Schwefelsilberdrähte verwendet, die durch Sulfurieren von 0·1 cm starken Feinsilberdrähten in geschmolzenem Schwefel bei etwa 200° C hergestellt waren[4]). Bei der Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit wurde die bei der Sulfurierung stattfindende Volumzunahme in bekannter Weise berücksichtigt.

In Tabelle 2 geben wir die spezifische Leitfähigkeit des mit flüssigem Schwefel in Berührung befindlichen β-Schwefelsilbers ($\varkappa^S$) wieder. Wie die unter $\varkappa^S_{\text{ber}}$ verzeichneten Werte zeigen, lässt sich die spezifische Leitfähigkeit durch eine Gleichung von der Form:

$$\varkappa^S_{\text{ber}} = A \cdot e^{-B/T} \tag{4a}$$

[1]) URASOW, J. Russ. Ges. [chem.] **51** (1919) 311. [2]) Vgl. Handb. d. Exper. Physik Bd. XII/1. Leipzig 1932, Artikel C. TUBANDT. Ergebn. d. exakt. Naturw. **13** (1934), Artikel B. GUDDEN. [3]) TUBANDT, C. u. REINHOLD, H., Z. Elektrochem. **37** (1931) 589. [4]) Es bilden sich dabei Ag_2S-Drähte ohne Hohlräume im Inneren.

gut wiedergeben. In der Tabelle sind auch einige Werte aus dem Gebiete der α-Phase angegeben. Sie stimmen mit den früher gemessenen Werten ($\varkappa^S_{200^\circ C} \cong 35\ \mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$) gut überein.

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit des β-Ag_2S

$$\varkappa^S_{\text{ber}} = 8 \cdot 10^8 \cdot e^{-10700/T}.$$

t °C	$1/T \cdot 10^5$	$\log \varkappa^S$	$\varkappa_{\text{gef}}$ $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$	$\varkappa^S_{\text{ber}}$ $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$	Bemerkung
126	251	—2·699	0·0020	0·0017	β-Ag_2S
140	242	—2·420	0·0038	0·0045	,,
144	240	—2·319	0·0048	0·0055	,,
146	239	—2·237	0·0058	0·0057	,,
150	236	—2·201	0·0063	0·0086	,,
157	233	—1·939	0·0115	0·0119	,,
164	229	—1·782	0·0165	0·0185	,,
174	224	—1·420	0·038	0·031	,,
178	221	—1·398	0·040	0·043	,,
189	—	—	19	—	α-Ag_2S
210	—	—	38	—	,,
220	—	—	40	—	,,

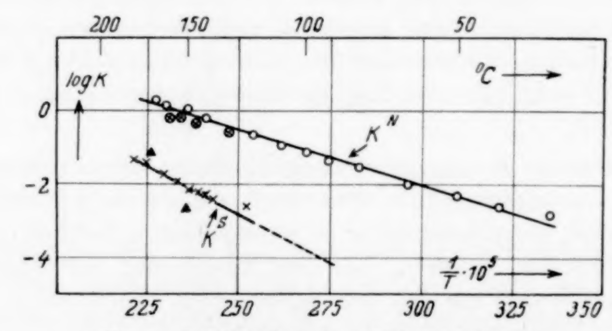


Fig. 1. Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers.
$\times = \varkappa^S$ (Reinhold und Möhring); $\bigcirc = \varkappa^N$ (Urasow); $\otimes = \varkappa^N$ (Reinhold und Möhring); $\blacktriangle = \varkappa$ (berechnet aus der Diffusionskonstante).
$\varkappa^S_{\text{ber}} = 8 \cdot 10^8 \cdot e^{-10700/T}$; $\varkappa^N_{\text{ber}} = 6 \cdot 10^6 \cdot e^{-6800/T}$.

Wir haben ferner die Leitfähigkeit ($\varkappa^N$) von Schwefelsilberdrähten gemessen, die durch Erhitzen im Stickstoffstrom in Gegenwart von Silber von Schwefel völlig befreit waren. Wie die in Fig. 1 eingezeichneten Werte zeigen, erhöht sich durch diese Behandlung die Leitfähigkeit des β-Ag_2S, ähnlich wie die des α-Ag_2S, um 1 bis 2 Zehnerpotenzen.

Führt man dann in das Messgefäss wieder Schwefel ein, so sinkt die Leitfähigkeit in wenigen Sekunden bis auf den unteren Grenzwert ($\varkappa^S$), ähnlich, wie wir das früher für das α-Ag_2S beschrieben haben. — Unsere Werte stimmen mit den von URASOW (loc. cit.) angegebenen Werten praktisch überein, so dass wir diese, da sie sich über ein grösseres Temperaturgebiet (20° bis 180° C) erstrecken, zur Berechnung der Konstanten der Gleichung (4a) benutzen konnten (vgl. Fig. 1).

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Diskussion der Versuchsergebnisse wird durch die Feststellung erschwert, dass die Leitfähigkeit des β-Schwefelsilbers und damit wahrscheinlich auch die Überführungszahlen durch die Aufnahme von überschüssigem Schwefel sehr stark beeinflusst werden. Es bedarf daher einer besonderen Erörterung, welche Werte dem Schwefelsilber in der Anlaufschicht während des Anlaufvorganges entsprechen bzw. zur Prüfung von Gleichung (1) zu benutzen sind.

Betrachten wir zunächst die Bedingungen, unter denen die Überführungszahlen gemessen worden sind[1]). In der Anordnung:

Ag-Anode | AgJ I | Ag_2S I | Ag_2S II | Ag_2S III | AgJ II | Pt-Kathode

erwies sich das β-Schwefelsilber bei 150° bis 170° C als ein sogenannter gemischter Leiter mit einem Anteil der Elektronenleitung von etwa 20% der Gesamtleitung ($n_3 \simeq 0{\cdot}20$), während der elektrolytisch geleitete Stromanteil ausschliesslich von den Ag^+-Ionen besorgt wird ($n_1 \simeq 0{\cdot}80$, $n_2 \simeq 0$). Es entsteht nun die Frage, welche spezifische Leitfähigkeit diesen Überführungszahlen zuzuordnen ist, $\varkappa^S$ oder $\varkappa^N$ oder ein zwischen beiden liegender Wert. Wie die nähere Betrachtung der beim Stromdurchgang sich abspielenden Vorgänge ergibt, wird an der Kontaktstelle Ag_2S III | AgJ II infolge sekundärer Umsetzung des hier durch primäre Entladung entstehenden Jods mit dem Schwefelsilber eine dem elektronisch geleiteten Stromanteil äquivalente Menge von Schwefel in Freiheit gesetzt. Selbst wenn, wie bei den genannten Untersuchungen, ursprünglich von reinem, überschüssigen Schwefel nicht enthaltendem Schwefelsilber ausgegangen wird, wird also durch die Elektrolyse selbst das Schwefelsilber durch Aufnahme des freigewordenen Schwefels sehr rasch an Schwefel gesättigt, wozu, wie die Erfahrungen bei den Leitfähigkeitsmessungen zeigen, geringe

[1]) TUBANDT, C., Z. Elektrochem. **26** (1920) 358. TUBANDT, C., EGGERT, S. und SCHIBBE, G., Z. anorg. allg. Chem. **117** (1921) 1.

Spuren von Schwefel und sehr kurze Zeiten ausreichend sind. Die angegebenen Überführungszahlen beziehen sich daher nicht auf reines Schwefelsilber von der Leitfähigkeit $\varkappa^N$, sondern auf ein Material von der Leitfähigkeit $\varkappa^S$, das dem Schwefelsilber in der Anlaufschicht sehr ähnlich ist.

Die Überführungszahlen sind in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet von 130° bis 170° C (vgl. die in Tabelle 3 angegebenen — interpolierten — Werte) nur wenig von der Temperatur abhängig. Das Produkt $n_1 \cdot n_3$ [vgl. Gleichung (1)] hat bei 130° C den Wert 0·12, bei 170° C den Wert 0·15, kann also als annähernd konstant angesehen werden. Auch die Temperaturabhängigkeit der Bildungsaffinität des β-Schwefelsilbers bzw. der ihr entsprechenden EMK ($E \sim 0{\cdot}2$ Volt) ist, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, gering. Näherungsweise kann daher Gleichung (1) in folgender Weise geschrieben werden:

$$k = \text{const}\ \varkappa. \qquad (1\text{b})$$

Daraus folgt, dass Anlaufkonstante und Leitfähigkeit des Schwefelsilbers in der Anlaufschicht annähernd den gleichen Temperaturkoeffizienten besitzen müssen.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich die Möglichkeit, zu entscheiden, welche Werte für die spezifische Leitfähigkeit der Anlaufschicht in Gleichung (1) einzusetzen sind. Der Vergleich der drei empirischen Gleichungen für Anlaufgeschwindigkeit und Leitfähigkeit:

$$k = 16{\cdot}9 \cdot e^{-10500/T}$$
$$\varkappa^S = 8 \cdot 10^8 \cdot e^{-10700/T}$$
$$\varkappa^N = 6 \cdot 10^6 \cdot e^{-6800/T}$$

zeigt, dass Anlaufkonstante (k) und Leitfähigkeit des mit Schwefel gesättigten β-Schwefelsilbers ($\varkappa^S$) den gleichen Temperaturkoeffizienten besitzen, während der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des reinen schwefelfreien Schwefelsilbers ($\varkappa^N$) merklich kleiner ist. Massgebend für die Anlaufgeschwindigkeit ist danach die Leitfähigkeit $\varkappa^S$.

Berechnet man nun mit Hilfe von Gleichung (1) die Absolutwerte der Anlaufkonstante (vgl. Tabelle 3), so ergeben sich diese bei Verwendung der $\varkappa^N$-Werte, wie zu erwarten, um den Faktor 500 bis 700 zu gross. Eine wesentlich bessere Annäherung an die experimentell gefundenen Werte erhält man bei Verwendung der Leitfähigkeit des mit Schwefel gesättigten Schwefelsilbers ($\varkappa^S$), immerhin sind auch in diesem Fall die berechneten Werte noch 4- bis 13fach zu gross. Diese noch verbleibende Diskrepanz dürfte darauf zurückzuführen sein,

Tabelle 3. **Berechnung der Anlaufkonstante des β-Ag_2S aus Leitfähigkeit, Überführungszahlen und Affinität.**

$$k_{\text{ber}} = [(n_1 \cdot n_3 \cdot \varkappa)/96\,500] \cdot E.$$

t° C	n_1	n_3	$\varkappa^S$	$\varkappa^N$	$k^N \cdot 10^{10}$ ber.	$k^S \cdot 10^{10}$ ber.	$k \cdot 10^{10}$ gef.	$\frac{k^S \text{ ber.}}{k \text{ gef.}}$	$\frac{k^N \text{ ber.}}{k \text{ gef.}}$
130	0·86	0·14	0·0024	0·289	720	5·99	1·41	4·25	511
148	0·83	0·17	0·0078	0·636	1860	22·8	2·72	8·39	685
156	0·82	0·18	0·0106	0·795	2430	31·7	3·68	8·61	662
162	0·815	0·185	0·0164	1·000	3120	51·2	5·69	8·99	548
172	0·81	0·19	0·0280	1·32	4240	89·4	7·21	12·4	588

dass das Schwefelsilber in der Anlaufschicht, das während des Anlaufvorganges gleichzeitig mit Silber und Schwefel in Berührung ist, nicht völlig dem Zustand des Schwefelsilbers entspricht, das mit Schwefel allein im Kontakt steht und durch die gemessenen Überführungszahlen (vgl. Tabelle 3) und die Leitfähigkeit $\varkappa^S$ charakterisiert ist. Allerdings wird die Diskrepanz zunächst noch vergrössert, wenn man eine diesem Zwischenzustand entsprechend grössere Leitfähigkeit für die Anlaufschicht annimmt, doch kann das kompensiert werden, wenn man einen entsprechenden Unterschied der Überführungszahlen in der Anlaufschicht gegenüber den Überführungszahlen des mit Schwefel allein im Kontakt befindlichen Schwefelsilbers in Betracht zieht. Nimmt man nämlich an, dass die Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von mit Schwefel beladenem zum schwefelfreien β-Ag_2S, wie bei der α-Modifikation, im wesentlichen auf einer Zunahme der Elektronenleitfähigkeit beruht, so ergibt sich als Überführungszahl der Elektronen für das reine, schwefelfreie Schwefelsilber bei 150° C nach: $n_3 \simeq [\varkappa^N - n_1 \cdot \varkappa^S]/\varkappa^N$ ein Wert von $n_3 \simeq 0{\cdot}99$. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn man den elektrolytischen Anteil der Leitfähigkeit aus der Diffusionskonstante nach der EINSTEINschen Gleichung:

$$D = [R \cdot T/N] \cdot B = C \cdot T \cdot \varkappa \qquad (5)$$

berechnet. Mit $D_{150^\circ \text{C}} = 0{\cdot}00165 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$ berechnet sich der elektrolytische Anteil der Leitfähigkeit zu $0{\cdot}0029 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, was bei einer Gesamtleitfähigkeit von $\varkappa^N = 0{\cdot}64 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für $n_1 = 0{\cdot}004$ und für $n_3 = 0{\cdot}996$ ergibt[1]).

[1]) Die aus den Diffusionskonstanten (vgl. TUBANDT, C., REINHOLD, H. und JOST, W., Z. anorg. allg. Chem. **177** (1928) 255) berechneten Werte sind, wie folgende Zusammenstellung zeigt (vgl. auch Fig. 1):

150° C: $D = 0{\cdot}00165 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$; $\varkappa_{\text{ber}} = 0{\cdot}0029$; $\varkappa^S = 0{\cdot}0063 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
170° C: $D = 0{\cdot}034 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$; $\varkappa_{\text{ber}} = 0{\cdot}058$; $\varkappa^S = 0{\cdot}025 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Das Produkt der Überführungszahlen $n_1 \cdot n_3$ fällt nach dieser Überschlagsrechnung gegenüber dem gemessenen Werte von 0·15 beim Übergang zum reinen Schwefelsilber also in der Tat sehr stark ab, nämlich auf 0·01 bzw. 0·004, während gleichzeitig die Leitfähigkeit ansteigt. Eine Kompensation beider Effekte in dem Sinne, dass der Ausdruck: $n_1 \cdot n_3 \cdot \varkappa$, der von C. WAGNER (loc. cit.) als „Leitfähigkeitsfaktor" bezeichnet wird, in der Anlaufschicht einen der Theorie entsprechenden Wert besitzt, erscheint daher durchaus als möglich.

---

von der Grössenordnung der $\varkappa^S$-Werte. Es wird dadurch bestätigt, dass sich die gemessenen Überführungszahlen auf β-Ag_2S von der Leitfähigkeit $\varkappa^S$ beziehen (vgl. weiter oben).

Halle, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen.

Von

F. Simon und **R. C. Swain.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 35.)

1. Die Messung der spezifischen Wärme des Lithiums zwischen 15° abs. und Zimmertemperatur ergibt ein anomales Verhalten. Die Analyse der spezifischen Wärmekurve macht im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen, insbesondere mit solchen über die thermische Ausdehnung, die Existenz eines thermisch erregten Quantensprunges sehr wahrscheinlich.

2. Die spezifische Wärme des Eisens, des Calcits und des Korunds wurden von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes aufwärts gemessen.

3. Die spezifische Wärme der Aktivkohle wurde von der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes aufwärts gemessen und wesentlich höher als die des kompakten Materials befunden.

4. Die spezifische Wärme des an Kohle adsorbierten Argons verhält sich bei höheren Temperaturen wie die eines zweidimensionalen Gases. Bei 60° abs. setzt ein Abfall ein, der bei etwa 12° abs. praktisch beendet ist.

Im folgenden soll kurz über eine Reihe von Messungen berichtet werden, die bereits in den Jahren 1929 bis 1931 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden sind, deren Veröffentlichung aber aus äusseren Gründen verzögert wurde.

Der I. Teil beschäftigt sich mit weiteren Untersuchungen über thermisch erregte Quantensprünge in festen Körpern[1]). Im II. Teil wird versucht, Daten über die spezifische Wärme adsorbierter Gase zu erhalten. Die wünschenswerte Vervollständigung dieser letzteren Versuche konnte bisher noch nicht durchgeführt werden. Da dies auch in der nächsten Zeit noch nicht möglich sein wird, wollen wir über die vorläufigen Ergebnisse hier berichten. Die benutzten Apparaturen unterscheiden sich nur unwesentlich von der bei Cristescu und Simon[2]) beschriebenen, so dass sich ein Eingehen auf apparative Einzelheiten erübrigt.

---

[1]) Simon, F., Ber. Berl. Akad. **33** (1926) 477. Simon, F. und Bergmann, R., Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 255. Simon, F., Ergebn. d. exakt. Naturw. **9** (1930) 253 ff. [2]) Cristescu, S. und Simon, F., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 273.

A. Untersuchungen über die spezifische Wärme fester Körper.

a) Lithium.

Zur Messung dienten etwa $2^1/_2$ Mol Lithium „Kahlbaum“. Das gesamte Temperaturgebiet von 12° abs. bis zu Zimmertemperatur wurde ziemlich gleichmässig mit Messpunkten bedeckt. Da im ganzen über 100 Messpunkte aufgenommen wurden, verzichten wir auf die Angabe der Einzelwerte, geben vielmehr in Spalte 2 der Tabelle 1 ausgeglichene C_p-Werte. In Spalte 3 sind die C_v-Werte verzeichnet, bei der Berechnung werden die Werte der thermischen Ausdehnung von Simon und Bergmann[1]) benutzt.

Tabelle 1. Atomwärme von Lithium (1 gAtom = 6·94 g).

T	C_p	C_v	Θ
15	0·045		328
20	0·095		340
25	0·169		350
30	0·273		356
35	0·413		362
40	0·573		367
45	0·770		370
50	0·996	0·995	374
60	1·43	1·42	379
70	1·88	1·87	384
80	2·32	2·31	388
90	2·69	2·67	393
100	3·05	3·02	397
110	3·36	3·32	401
120	3·64	3·59	405
130	3·87	3·81	408
140	4·08	4·01	412
150	4·26	4·18	415
160	4·43	4·34	418
180	4·68	4·57	426
200	4·92	4·78	433
220	5·15	4·94	435
240	5·28	5·09	431
260	5·44	5·22	429
280	5·56	5·31	429
300	5·66	5·39	430

Die in Spalte 4 eingetragenen Θ_{Debye}-Werte zeigen, dass trotz der regulären Kristallstruktur des Lithiums eine Wiedergabe seiner Atomwärme durch eine Debye-Funktion nicht gelingt. Da, wie schon früher[2]) gezeigt worden war, sowohl beim Natrium wie auch beim Kalium die Existenz eines thermisch erregten Quantensprunges wahr-

[1]) Simon, F. und Bergmann, R., Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 268.
[2]) Simon, F., Ber. Berl. Akad. **33** (1926) 483.

scheinlich erscheint, wurde auch in diesem Falle versucht, die Atomwärme durch Überlagerung einer Debye-Funktion und einer Umlagerungsfunktion nach Schottky darzustellen. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, gelingt dies recht gut unter Verwendung eines Θ_{Debye} von 505° und eines $\Theta_{\text{Umlagerung}} = 200°$. In dieser Figur ist die Differenz der beobachteten C_v-Werte aus Tabelle 1 (Θ) gegen die einer Debye-Funktion von 505° entsprechenden aufgetragen. Die ausgezogene Kurve stellt eine Umlagerungsfunktion von $\Theta = 200°$ dar. Nur bei sehr tiefen Temperaturen finden sich kleine Abweichungen, wie es bereits früher ganz allgemein bei den Ausläufern derartiger Anomalien gefunden wurde.

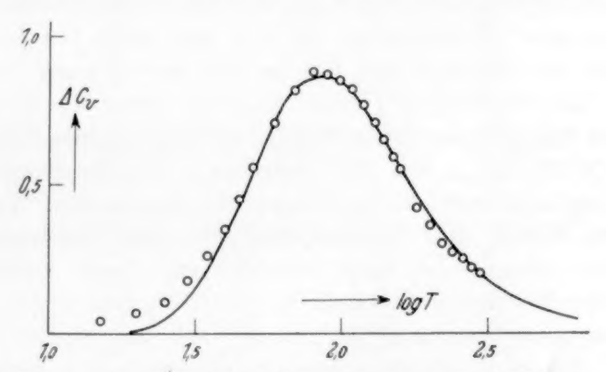


Fig. 1. Anomaler Anteil der Atomwärme des Lithiums.

Man muss in Fällen, wie bei den Alkalimetallen, in denen die durch die Umlagerung hervorgerufene Anomalie sich nicht klar vom Gesamtbild der spezifischen Wärme abhebt, natürlich versuchen, die Analyse der spezifischen Wärmekurve durch weitere unabhängige Daten zu stützen. Zu diesem Zwecke wurde gleichzeitig die thermische Ausdehnung des Lithiums bestimmt[1]). Wie dort und auch an anderer Stelle[2]) ausgeführt wurde, hat man im Falle einer Anomalie, die sich durch eine Schottky-Funktion wiedergeben lässt, zu erwarten, dass die thermische Ausdehnung nicht der gesamten spezifischen Wärme, sondern nur der abgetrennten Debye-Funktion proportional ist. Die erwähnten Messungen gaben in der Tat eine Proportionalität des Ausdehnungskoeffizienten zu einer mit $\Theta_{\text{Debye}} = 515°$ berechneten spezifischen Wärme. Allerdings erstrecken sich diese Messungen nur bis

[1]) Simon, F. und Bergmann, R., Z. physik. Chem. (B) **8** (1930) 268.
[2]) Simon, F., Ergebn. d. exakt. Naturw. **9** (1930) 257.

zur Temperatur der flüssigen Luft, und es wäre sehr wünschenswert, sie bis zu tieferen Temperaturen weiter zu verfolgen.

Eine Berechnung des Θ aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel führt zu einem Wert von 500°, also in guter Übereinstimmung mit dem aus der obigen Analyse abgeleiteten Wert von 505°. Wenn dieser Formel auch keine strenge Gültigkeit beizumessen ist, so liegt doch die Differenz gegen die ohne Abtrennung des Quantensprunges sich ergebenden Θ-Werte der Tabelle 1 weit ausserhalb der sonst beobachteten Abweichungen.

Eine weitere, allerdings indirektere Prüfungsmöglichkeit ergibt sich durch die Berechnung von Θ_{Debye} aus dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, die von uns schon bei der Analyse der Werte von Natrium und Kalium mit herangezogen wurde. Inzwischen hat Grüneisen[1]) beim Natrium unter Verwendung der inzwischen vervollkommneten Theorie des elektrischen Widerstandes von Bloch ein Θ_{Debye} von 202° berechnet, in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus der Analyse der spezifischen Wärmen abgetrennten Werte. Für Kalium liess sich diese Rechnung infolge mangelnder Daten noch nicht durchführen. Beim Lithium führt Grüneisens Rechnung zu einem Θ von 376°, also weder zu Übereinstimmung mit unserem 505°, noch auch mit einem Mittelwert von 410°, wie er in erster Näherung anzusetzen sein müsste, wenn der Temperaturkoeffizient des Widerstandes der gesamten Atomwärme proportional wäre. Allerdings sind die bisher vorliegenden Daten nur recht spärlich, da unterhalb von Zimmertemperatur für die Berechnung eigentlich nur einige Werte bei der Temperatur der flüssigen Luft in Frage kommen und der Wert beim Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes vollkommen aus der Berechnung von Grüneisen hinausfällt. Bevor daher nicht Messungen über ein ausgedehnteres Temperaturbereich vorhanden sind, wird man auf diese Weise keine sicheren Schlüsse ziehen können. Aus der obigen Analyse der spezifischen Wärmen, den Daten der thermischen Ausdehnung und dem Wert aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel scheint uns aber die Existenz eines Quantensprunges schon sehr wahrscheinlich, wenn man auch zur völligen Sicherstellung noch eine Ausdehnung der thermischen Ausdehnungsmessungen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffes wird abwarten müssen[2]).

[1]) Grüneisen, E., Ann. Physik **16** (1933) 530. [2]) Vor kurzem glaubten Pankow und Scherrer [Helv. phys. Acta **7** (1934) 644] auf Grund von Messungen

b) Eisen.

Zur Messung wurde vakuumgeschmolzenes Elektrolyteisen von Heraeus benutzt, und zwar etwa 5 Mole. Tabelle 2 gibt wiederum in der zweiten Spalte ausgeglichene C_p-Werte, in der dritten die C_v (ebenfalls berechnet unter Benutzung der thermischen Ausdehnungsdaten von Simon und Bergmann) und in der vierten schliesslich die Θ_{Debye}.

Tabelle 2. Atomwärme von Eisen (1 gAtom = 55·84 g).

T	C_p	C_v	Θ
30	0·18$_0$		410
40	0·37$_5$		426
50	0·73		418
60	1·15		418
70	1·62		414
80	2·10		411
90	2·51		412
100	2·91		410
110	3·30	3·29	404
120	3·62	3·61	401
130	3·88	3·86	402
140	4·14	4·12	396
150	4·34	4·31	394
160	4·50	4·46	396
180	4·82	4·77	389
200	5·13	5·07	366
220	5·38	5·32	332

Wir möchten bemerken, dass zwischen diesen Werten und den inzwischen von Eucken und Werth[1]) veröffentlichten nur geringfügige Abweichungen bestehen.

Wie Spalte 4 zeigt, lässt sich auch die Atomwärme des Eisens nicht mit einem Θ wiedergeben. Dies ist aber auch gar nicht zu erwarten, da von den gemessenen Werten ein nicht unbeträchtlicher Anteil auf Rechnung der spezifischen Wärme der für den Ferromagnetismus verantwortlichen Elektronen zu setzen ist. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Bloch ist es nicht zulässig, bei diesen tiefen Temperaturen die Berechnung dieses Anteiles auf

der Temperaturabhängigkeit der Intensität abgebeugter Röntgenstrahlung die Existenz eines Quantensprunges beim Lithium verneinen zu müssen. Die in ihrer kurzen Mitteilung gegebenen Daten genügen nicht, um die Schlüssigkeit ihrer Beweisführung beurteilen zu können. Wir werden darauf noch an anderer Stelle zurückkommen.

[1]) Eucken, A. und Werth, H., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 152.

Grund des Weiss-Heisenbergschen Modells vorzunehmen[1]). Bloch leitet für tiefe Temperaturen eine Proportionalität dieses Anteils mit $T^{3/2}$ ab. Es gelingt uns jedoch nicht, mit einem solchen Gesetz ein Konstantwerden des Θ_{Debye} zu erreichen. Es ist aber nicht gesagt, dass das $T^{3/2}$-Gesetz für die spezifische Wärme der Elektronen über das ganze hier in Frage kommende Temperaturgebiet Gültigkeit beanspruchen darf, selbst wenn das aus der gleichen Theorie[2]) gefolgerte $T^{3/2}$-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung sich in diesem Bereich als gültig erwiesen hat[3]). Wir hoffen, dass zur Zeit befindliche Messungen der spezifischen Wärme im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums über diese Frage mehr Aufschluss geben werden.

c) Calcit.

Calcit, die rhombische Modifikation des Calciumcarbonates, war bereits von Nernst und Schwers[4]) bis 22° abs. herab untersucht worden. Die beiden tiefsten Werte dieser Autoren fielen nun ganz aus der normalen Kurve heraus, so dass es so aussah, als ob hier eine durch einen Quantensprung bedingte thermische Anomalie einsetzte. Aus diesem Grunde, ferner wegen der Wichtigkeit der Daten des Calcits für die thermische Vorausberechnung einer Anzahl chemischer Gleichgewichte nach dem Nernstschen Wärmesatz, haben wir die Messungen an Calcit von 70° abs. abwärts wiederholt und bis 13° abs. ausgedehnt. In Tabelle 2 geben wir die ausgeglichenen Zahlen, die sich bis zu 30° abs. vollkommen mit den Nernst-Schwersschen Zahlen decken. Von da ab laufen sie aber normal, ohne jedes Anzeichen einer Anomalie, weiter, so dass die beiden untersten Werte von Nernst und Schwers wohl nur durch einen Messfehler entstellt sein dürften.

Tabelle 3. Molwärme von Calcit ($CaCO_3 = 100{\cdot}1$ g).

T	C_p	T	C_p
15	0·18	40	2·43
20	0·39	50	3·73
25	0·77	60	5·04
30	1·25	70	6·32
35	1·80	80	7·5$_8$

[1]) Weiss, P., J. Physique (7) **1** (1930) 166. Heisenberg, W., Z. Physik **49** (1928) 619. Lapp, Ch., Ann. Physique (10) **12** (1929) 442. [2]) Bloch, F., Z. Physik **61** (1930) 206. [3]) Weiss, P., Forrer, R. und Fallot, M., J. Physique Radium **5** (1934). Bull. Soc. franc. Phys. 122 S. [4]) Nernst, W. und Schwers, F., Ber. Berl. Akad. **1914**, 366.

d) Korund.

Wir benutzten einen synthetischen Saphir, der von der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Griesheim, freundlichst zur Verfügung gestellt worden war. Die Messungen wurden vorgenommen im Hinblick auf die Bedeutung dieser Daten für die Berechnung einiger technisch wichtiger Gleichgewichte. Tabelle 4 gibt die ausgeglichenen C_p-Werte.

Tabelle 4. Molwärme von Korund ($Al_2O_3 = 100{\cdot}2$ g).

T	C_p	T	C_p	T	C_p
30	0·07	90	2·30	200	11·7
40	0·20	100	3·00	220	13·3
50	0·41	120	4·66	240	14·9
60	0·72	140	6·48	260	15·7
70	1·18	160	8·27	280	18·1
80	1·67	180	10·0		

B. Spezifische Wärme adsorbierter Gase.

Diesen Untersuchungen[1]), die im Anschluss an Vorversuche von SIMON und RITTER[2]) ausgeführt wurden, lag die folgende Überlegung zugrunde: Aus der Analyse der Adsorptionsisothermen und auch aus den Messungen der Adsorptionswärme lässt sich nur auf indirektem Wege etwas über den Bindungszustand der adsorbierten Gase ableiten. Eine direkte Aussage wäre möglich durch Messung der spezifischen Wärmen des adsorbierten Gases. Bei normalen Temperaturen hat eine solche Messung aber nur wenig Aussicht auf Erfolg, weil die Zahl der adsorbierten Moleküle im Verhältnis zu der des Adsorbens nur gering ist, so dass man keine genügende Genauigkeit erzielen kann. Bei tiefen Temperaturen liegen nun die Verhältnisse anders, da dort die spezifische Wärme des adsorbierenden festen Körpers stark abgefallen ist, während, wie die oben erwähnten Vorversuche gezeigt haben, die spezifische Wärme des adsorbierten Gases gross bleibt, so dass man hier mit genügender Genauigkeit messen kann. Natürlich muss bei sehr tiefen Temperaturen auch die spezifische Wärme des adsorbierten Gases auch einmal abfallen; und gerade von der Art dieses Abfalles ist ein weiterer Aufschluss über die in der Adsorptionsschicht herrschenden Zustände zu erwarten.

Über die Apparatur sei bemerkt, dass sie so gebaut war, dass ein Ausheizen des Adsorbens nach Einbringen in den Apparat möglich

[1]) Der eine von uns (R. C. SWAIN) hat über die Ergebnisse dieser Untersuchungen schon kurz an anderer Stelle berichtet [J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2792].

[2]) Einen kurzen Bericht darüber siehe SIMON, F., Z. Elektrochem. **34** (1928) 528.

war. Die Messungen wurden unter solchen Bedingungen vorgenommen, dass die Desorptionswärme der bei der Erwärmung entbundenen sehr geringen Gasmengen vernachlässigbar war.

a) Die spezifische Wärme der unbeladenen Aktivkohle.

Zunächst musste die spezifische Wärme der unbeladenen Aktivkohle gemessen werden, da damit zu rechnen war, dass sie wegen der feinen Verteilung wesentlich von der des kompakten Graphits abweichen wird. Wir verwendeten eine von der Gesellschaft Chemischer Produkte in Aussig (Elbe) bezogenen Aktivkohle, ein nach dem Chlor-Zink-Verfahren unter Verwendung von Kernschalen hergestelltes Material. Die Kohle wurde zunächst ausserhalb des Apparates 8 Stunden lang in einer Hartglasbirne bei etwa 400° C im Hochvakuum entgast. Dann wurde die Birne unter Vakuum abgeschmolzen und

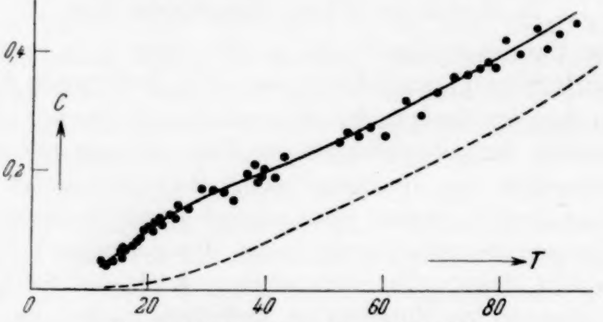


Fig. 2. Atomwärme der Aktivkohle.

gewogen, die Kohle nun schnell unter trockener Luft in den Apparat gefüllt und bei 300° nochmals 4 Stunden lang entgast. Es wurden 2·4 g Kohle verwendet.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Atomwärme unserer Probe. Die relativ grosse Streuung erklärt sich aus der Kleinheit ihrer Kapazität im Vergleich zu der des leeren Calorimeters. Wir sehen, dass die Atomwärme dieser Kohle die des kompakten Graphits (- - -) bedeutend übertrifft, und zwar von flüssiger Luft abwärts bis zu 25° abs. um den nahezu konstanten Betrag von 0·12 cal/Grad. Erst unterhalb dieser Temperatur beginnt diese Differenz abzufallen und ist bei etwa 12° auf den halben Betrag gesunken. Auf eine Diskussion dieses Ergebnisses[1]) soll an anderer Stelle eingegangen werden.

[1]) Ein ähnliches Verhalten fanden wir auch beim Palladiummohr, das wir für spätere Messungen am System Palladium—Wasserstoff untersucht haben.

b) Argon an Kohle.

Das Gas wurde bei einer Temperatur von etwa $-70°$ bis $-100°$ C mit der Kohle in Kontakt gebracht und eine gemessene Menge adsorbiert. Dann wurde das Calorimeter geschlossen, abgekühlt und eine geringe Menge Heliumgas zum Zwecke der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes zugegeben. Wir arbeiteten bisher nur mit einer Beladungsdichte, nämlich 1 gAtom Argon auf etwa 8 gAtom Kohle. In Fig. 3 ist die Differenz der Wärmekapazität der mit Argon beladenen Kohle gegenüber der der gasfreien, bezogen auf 1 gAtom Adsorbat, wiedergegeben. Unter den hier herrschenden Bedingungen ist es sicherlich gestattet, diese Differenz als die spezifische Wärme des adsorbierten Gases zu bezeichnen, da nicht mit einer merklichen Beeinflussung des Bindungszustandes der Atome im Adsorbens durch die Tatsache der Adsorption zu rechnen ist.

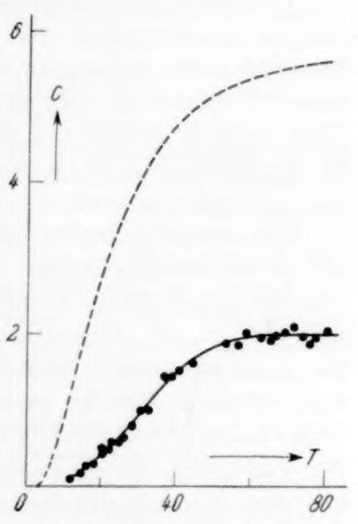


Fig. 3. Atomwärme des adsorbierten Argons.

Wir sehen, dass von der höchsten Messtemperatur, 80° abs. bis zu etwa 60°, die Atomwärme den konstanten Betrag von etwa $2 = 2/2 \cdot R$ cal/Grad besitzt. Dies ist nur ein Bruchteil der Atomwärme (C_v) des festen Argons, deren Temperaturverlauf nach den Messungen von EUCKEN[1]) in der Figur gestrichelt wiedergegeben ist. Sie entspricht vielmehr der Atomwärme eines einatomigen zweidimensionalen Gases. Dies würde bedeuten, dass die Atome innerhalb der Adsorptionsfläche sich frei bewegen können, während der Freiheitsgrad senkrecht zu ihr infolge der festen Bindung schon völlig abgestorben ist. Dadurch würde das Bild der adsorbierten Schicht als das eines zweidimensionalen Gases, wie es von LANGMUIR und besonders VOLMER und seinen Mitarbeitern[2]) schon sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, eine weitere Stütze erhalten. Allerdings wollen wir unseren Schluss nur mit einem gewissen Vorbehalt wiedergeben. Es ist nämlich nicht sicher, ob bei der von uns gewählten Belegungs-

[1]) EUCKEN, A., Verh. dtsch. physik. Ges. **18** (1916) 4. [2]) Siehe z. B. den Bericht von H. CASSEL in Ergebn. d. exakt. Naturw. **6** (1927) 109 ff.

dichte nur eine einatomare Schicht vorhanden war, obwohl man nach den bisher üblichen Schätzungen sicher nicht sehr weit davon entfernt gewesen sein kann. Zur weiteren Sicherung des Ergebnisses ist eine Ausdehnung dieser Messungen zu kleineren Konzentrationen sicherlich erforderlich. Wir möchten in Zusammenhang mit dem obigen Ergebnis noch bemerken, dass nach den eingangs erwähnten Versuchen von Simon und Ritter die im Chabasit absorbierten Gase sich in bezug auf ihre spezifische Wärme wie dreidimensionale Gase verhielten, entsprechend ihrer dreidimensionalen Beweglichkeit innerhalb der Zellen im Chabasit.

Die spezifische Wärme der adsorbierten Schicht muss mit fallender Temperatur schliesslich auch gegen Null gehen. Wir sehen, dass der Abfall bei etwa 60° beginnt und bei der tiefsten Messtemperatur von etwa 12° praktisch beendet ist. Für einen Versuch zur Deutung dieses Abfalls scheint uns aber eine Ausdehnung auf ein grösseres Konzentrationsbereich so wesentlich, dass wir auf jede Diskussion hier verzichten müssen.

Wir möchten schliesslich noch erwähnen, dass auch Versuche mit an Kohle adsorbiertem Wasserstoff vorgenommen wurden. Eine einfache physikalische Bedeutung kommt hier nur den Werten unterhalb 20° abs. zu, da bei höheren Temperaturen infolge der an der Kohle stattfindenden Einstellung des Ortho|Paragleichgewichtes die eigentlichen Werte der spezifischen Wärmen verdeckt sind. Wir haben daher hier nur Werte im Abfallgebiet der spezifischen Wärmen zur Verfügung, die — ebenso wie beim Argon — einen bedeutend kleineren Wert als die der kondensierten Phase aufweisen.

Wie schon eingangs erwähnt, mussten diese letzteren Versuche unvollständig bleiben. Wir haben aber geglaubt, die Resultate hier aufführen zu sollen, da uns eine Weiterverfolgung dieses Weges als aussichtsreich erscheint.

Die für diese Arbeit verwendete Menge von 45 Liter flüssigen Wasserstoffes wurde freundlicherweise durch das Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung gestellt, dessen damaligem Leiter, Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner, wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Herrn Dr. M. Ruhemann sind wir für seine stete Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

Reaktionsverlauf der o-p-Wasserstoffumwandlung in festem Wasserstoff.

Von

E. Cremer.

(Eingegangen am 19. 1. 35.)

Die in einer früheren Arbeit bereits kurz mitgeteilte Tatsache, dass der Wert der Geschwindigkeitskonstante der Umwandlungsreaktion von o- in p-Wasserstoff in fester Phase stark abnimmt, sobald das Gemisch zu etwa zwei Drittel umgesetzt ist, wird näher untersucht. Die Versuche zeigen 1. dass ein analoger Abfall der Konstanten in flüssiger Phase nicht auftritt, 2. dass auch im festen Zustand ein Gemisch, das bereits vor der Verfestigung zu etwa zwei Drittel umgesetzt war, mit normaler Geschwindigkeit reagiert, 3. dass keine Entmischung des festen Wasserstoffes beim Ausfrieren stattfindet und 4. dass Verflüssigen und Wiederverfestigen eines Gemisches, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit bereits abgenommen hat, die Geschwindigkeitskonstante wieder auf den normalen Wert bringt. Diese Befunde stützen die Auffassung, dass die Verlangsamung der Reaktion durch eine (durch die Reaktion selbst hervorgerufene) Isolierung der Orthomoleküle bedingt ist. Die Diffusion reicht also im festen Wasserstoff nicht aus, um eine statistische Verteilung der o- und p-Moleküle aufrechtzuerhalten. Dass der Abfall der Konstanten bei verschiedenen Versuchen, die unter sonst gleichen Bedingungen, aber nicht genau konstant gehaltener Temperatur ausgeführt wurden, verschieden schnell vor sich geht, steht mit dieser Deutung in Einklang und eröffnet gleichzeitig eine Möglichkeit, die Selbstdiffusion im festen Wasserstoff aus der Anomalie des Reaktionsverlaufes zu bestimmen. — Für diejenige Orthowasserstoffkonzentration, bei der die Reaktion zum Stillstand kommen müsste, lässt sich aus den bisherigen Versuchen mit einer Unsicherheit von etwa ± 5 der Wert 19 (Prozent des Gesamtwasserstoffes) extrapolieren. Dieser „Rest" ist zu gross, um allein durch die Vorstellung der Isolierung einzelner Orthomoleküle erklärt zu werden. Verschiedene Deutungen des gefundenen Restwertes werden diskutiert und Möglichkeiten ihrer experimentellen Nachprüfung angegeben. — Die bei Verunreinigung des Wasserstoffes durch feste Luft auftretende Beschleunigung der Umwandlung wird durch Sauerstoff verursacht. Bei der Untersuchung von flüssigem Wasserstoff über festem Sauerstoff beobachtet man ein Konzentrationsgefälle, aus dem man die Selbstdiffusion in flüssigem Wasserstoff ermitteln kann. Die Diffusionskonstante ergibt sich aus einem Versuch zu $\sim 3\ \text{cm}^2/\text{Tag}$ bei 20° abs.

In einer früheren Arbeit über „die Umwandlung von o- in p-Wasserstoff in festem Zustande"[1]) wurde gezeigt, dass die Ortho-Parawasserstoffumwandlung in der festen wie in der flüssigen Phase nach einer Gleichung zweiter Ordnung verläuft. Ausgehend von gewöhnlichem

[1]) Cremer, E. und Polanyi, M., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 459.

Wasserstoff, also von einer Mischung von 75% Ortho (o)- und 25% Para (p)-Wasserstoff, lässt sich die Reaktion im kondensierten Zustand über ein grosses Intervall nach der Gleichung darstellen:

$$-(dx/dt) = k \cdot x^2, \quad (1)$$

wobei x den Orthowasserstoffanteil in Prozenten bedeutet. Die Konstante k ist für die flüssige Phase $12 \cdot 10^{-5}$, für die feste $19 \cdot 10^{-5}$ (1/Prozentgehalt $\times$ Stunden).

Im flüssigen Wasserstoff ist diese Gleichung immer — auch bei weitgehendem Umsatz — gut erfüllt. Im festen Zustand lässt sich dieser Reaktionsverlauf nur bis zu einem Zeitpunkt verfolgen, bei dem etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ des ursprünglich vorhandenen Orthowasserstoffes umgesetzt sind. Von da ab beginnt die Reaktion langsamer fortzuschreiten, als es der obigen Gleichung entspricht; die Werte von k nehmen stetig ab. Die Reaktion scheint schliesslich nicht dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, der bei nahezu 0% Orthowasserstoff liegt, zuzustreben, sondern einem viel höheren Grenzwert (etwa 20% o-Wasserstoff). Dieser Grenzwert sei im folgenden als „Rest" oder „Restkonzentration" bezeichnet.

Apparatur und Versuchsbeschreibung.

Die grössere Zahl der hier angeführten Versuche wurden mit derselben Anordnung ausgeführt, welche in der früheren Mitteilung[1] skizziert worden ist (Apparatur I). Für Versuch VI wurde eine neue Apparatur (II) benutzt, die jedoch im Prinzip mit der ersten identisch war.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermassen: ein von aussen mit flüssigem Stickstoff gekühltes, etwa 2·7 Liter fassendes Dewar-Gefäss („Aussenraum"), auf das sich (in Apparatur I mit Gummiverbindung, in Apparatur II durch einen Schliff) eine Vorrichtung zum Einhebern von flüssigem Wasserstoff aufsetzen liess, wurde mit flüssigem Wasserstoff gefüllt. Bei Versuchen, die von langer Dauer sein sollten, wurde dafür gesorgt, dass dieser „Aussenwasserstoff", der als Bad für den in einem besonderen „Innenraum" befindlichen Versuchswasserstoff diente, möglichst „alt", d. h. schon weitgehend umgesetzt war. Man liess ihn zu diesem Zweck einige Tage (unter gelegentlichem Nachfüllen des bereits verdampften Wasserstoffes) stehen, bis er schliesslich nur mehr etwa 40 bis 50% Ortho-

[1]) Cremer, E. und Polanyi, M., loc. cit., S. 461.

wasserstoff enthielt. Dieser „alte“ Wasserstoff ist bedeutend länger haltbar als frisch verflüssigter, da die freiwerdende Umwandlungswärme, die mit 330 cal/Mol grösser als die Verdampfungswärme ist, bei hochprozentigem Orthowasserstoff ein Vielfaches der in der beschriebenen Anordnung von aussen zugeführten Wärme ausmacht.

Nach dem Einfüllen wurde die Hebervorrichtung entfernt, und statt ihrer ein langes, bis auf den Grund des DEWAR-Gefässes reichendes, dünnwandiges Glasrohr von etwa 7 mm lichter Weite („Innenraum“) eingeführt, das evakuiert und mit einem Hahn verschlossen war. Der Aussenraum war durch eine vom Halse des DEWAR-Gefässes abzweigende Leitung mit der Ölpumpe zu verbinden. Der Innenraum liess sich durch einen Schliff an eine Leitung ansetzen, welche zur Quecksilberpumpe und zu einer Anordnung zur Wärmeleitfähigkeitsmessung führte. Bei den Versuchen II und III war an Stelle des Innenraums ein unten offenes Rohr eingeführt, das in den Wasserstoff des Aussenraums tauchte. Gemessen wurde also hier (ebenso wie auch bei Versuch Ia) der Umsatz im äusseren Wasserstoff.

Bei den Versuchen IV bis VI wurde der Versuchswasserstoff (etwa 7 Liter Gas) erst, nachdem der Aussenwasserstoff schon durch Abpumpen verfestigt war, in den Innenraum eingelassen, wo er sich zunächst flüssig kondensierte, aber nach wenigen Minuten durch Temperaturausgleich mit dem Aussenraum fest wurde. Dieser Innenwasserstoff war vorher durch Ausfrieren aller Verunreinigungen durch flüssigen Wasserstoff besonders gereinigt worden (Luftgehalt $< 10^{-3}$%). Durch die beschriebene Versuchstechnik konnte man die Zeit zwischen Verflüssigung und Verfestigung des Versuchswasserstoffes sehr kurz machen und so den Zeitpunkt für den Beginn der Umwandlung in der festen Phase genau festlegen.

Bei Anordnung II wurde der Innenraum noch besonders durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle vor Quecksilberdämpfen (und sonstigen kondensierbaren Verunreinigungen) geschützt.

Damit während der Versuche die Temperatur im Innenraum nie wesentlich über die des Aussenraumes steigen konnte, kommunizierten beide Räume über ein Quecksilberventil, das sich bei wenigen Millimeter Überdruck im Innenraum gegen den Aussenraum öffnete, durch das also der Innenraum indirekt abgepumpt werden konnte. Im allgemeinen war aber der Wärmekontakt zwischen beiden Räumen so gut, dass innen und aussen derselbe Druck herrschte und das Ventil nicht in Tätigkeit trat.

Es wurde bei den Versuchen darauf geachtet, dass die Temperatur des Wasserstoffes (gemessen durch den Partialdruck)[1]) stets unter der Tripelpunktstemperatur blieb. Im übrigen wurde kein besonderer Wert auf Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur gelegt. Es wurde meist mit einer, über Nacht zuweilen mit zwei Ölpumpen abgepumpt. Zu Beginn einer Versuchsreihe war der stationäre Druck, der erreicht wurde, etwa 10 mm, entsprechend 11·7° abs. Dieser wurde dann etwas geringer, da durch den immer kleiner werdenden Umsatz und durch den tieferen Stand des festen Wasserstoffes im Gefäss die Verdampfung langsamer wurde. Die Temperatur sank allmählich auf 10·5° abs., entspr. einem Druck von 3 mm ab. Für die Messungen wurde das Abpumpen unterbrochen und die Einstellung eines für die Leitfähigkeitsbestimmung bequemen Druckes abgewartet. Den Druck liess man hierbei maximal auf 45 mm steigen, was einer Temperatur von 13·7° abs. entspricht.

Die Bestimmung der Konzentrationsänderung mit der Zeit geschah durch Messung der Wärmeleitfähigkeit nach der von Bonhoeffer und Harteck[2]) benutzten Methode.

Um sicher zu sein, dass der gemessene Wasserstoff nicht aus dem Gasraum über dem festen Wasserstoff, sondern aus der festen Phase selbst stammte, wurden solange mehrmals je 100 cm³ Gas aus dem Innenraum abgepumpt, bis keine Konzentrationsänderung durch Abpumpen mehr festzustellen war. Die erste, ohne vorheriges Abpumpen aus dem Innenraum entnommene Probe zeigte meist eine Abweichung in der Richtung zu grossen Umsatzes, die maximal einige Prozent betrug. Da das hierbei untersuchte Gas oft 20 und mehr Stunden in demselben Raum eingeschlossen war, ist der katalytische Effekt, auf den die Erhöhung hindeutet, zu klein, um bei schnell abgepumptem Wasserstoff eine Verfälschung des Resultates ergeben zu können.

Die Messung und Berechnung der Werte, die bei den Versuchen mit Apparatur I erhalten wurden (Ia bis V), ist bereits in der früheren Arbeit beschrieben.

Bei Versuch VI wurde im Messgefäss ein mit Quarz überzogener Platindraht (Platinseele etwa 5 μ, Quarzmantel etwa 10 μ) von etwa 5 cm Länge benutzt, dessen Widerstand bei 170° abs. in gewöhnlichem Wasserstoff etwa 53 Ohm, in reinem Parawasserstoff etwa 50 Ohm betrug. Bei der Temperatur des Bades (flüssiger Stickstoff) war der Widerstand 20 Ohm. Der Draht wurde mit einer Batterie von 4 Volt auf ungefähr 170° abs. geheizt und in der Wheatstoneschen Brücke 5:10 geschaltet. Setzt man die Wärmeleitfähigkeit

$$L \sim E \cdot I / \Delta T$$

und $\Delta T = W_D - W_B$ (W_D = Widerstand des Drahtes bei den Messungen, W_B = Widerstand des Drahtes bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes), so liefert bei 50%

[1]) Vgl. Simon, F., Z. Physik 15 (1923) 307. S. 311 Tabelle. [2]) Bonhoeffer, K. F. und Harteck, P., Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 113.

wahrem Umsatz die lineare Interpolation zwischen dem L-Wert des gewöhnlichen Wasserstoffes und dem des Parawasserstoffes 52·5% Umsatz. Die Abweichung liegt also in dem Sinne, dass der linear interpolierte Wert einen höheren Parawasserstoffgehalt angibt als der Wirklichkeit entspricht. Einige Versuche, die mit Mischungen aus gewöhnlichem und Parawasserstoff angestellt wurden, ergaben einen „Durchhang" der Eichkurve in dem erwähnten Sinne, doch war der gefundene Absolutbetrag etwas grösser. Dies soll noch näher untersucht werden. Bei den in den Tabellen angegebenen Werten ist die nach obiger Formel berechnete Korrektur eingesetzt, da diese auch bei den früher veröffentlichten Werten benutzt wurde, und da ihre genaue Grösse für die wesentlichen Merkmale des Kurvenverlaufes ohne Bedeutung ist.

Es sei noch bemerkt, dass bei den Berechnungen der über Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes hergestellte Parawasserstoff der Einfachheit halber stets als 100%ig und nicht mit dem genauen Wert von 99·7 in Rechnung gesetzt wurde. Der Reinheitsgrad des zu den Vergleichsmessungen benutzten Parawasserstoffes wurde von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit frisch hergestelltem Parawasserstoff geprüft.

Versuchsergebnisse.

Im nachfolgenden seien die experimentellen Ergebnisse, soweit sie für die Diskussion der Verlangsamung der Reaktion bei weitgehendem Umsatz wichtig sind, wiedergegeben.

Tabelle 1.

t = Zeit in Stunden. x = Prozent Orthowasserstoff im Kondensat. $k = \Delta x/\Delta t \cdot 1/x^2 \cdot 10^5$. (Es werden jeweils die für einen Zeitpunkt t graphisch bestimmten Mittelwerte der k gegeben.)

Zeitlicher Verlauf der Umwandlung in der flüssigen Phase.

Versuch Ia.

t	x	k	Phase	t	x	k	Phase
0	75·0			217	25·1	12	
48·5	52·5	12		243	23·4	13	
83·0	44·0	10		253	22·7	12	
97·2	41·1	11		278	21·4	12	
101·8	40·4	12	flüssig	295	20·4	12	flüssig
120·8	37·8	13		313	19·9	11	
146·5	32·8	14		340	17·3	14	
168·5	29·2	13		360	17·3	12	
193·2	28·0	11		386	15·9		
					Mittel:	12	

1. Tabelle 1 gibt den zeitlichen Verlauf der Umwandlung in flüssigen Wasserstoff (bei 20° abs.) über ein Zeitintervall von etwa 400 Stunden. Die Reaktion zeigt hier auch im letzten Drittel des Umsatzes keine Abweichung von der zweiten Ordnung. Die Konstante ist im Mittel immer gleich $12 \cdot 10^{-5}$. Eine Korrektur der k-Werte,

die die Anreicherung an Orthowasserstoff durch die Dampfdruckverschiedenheit von Ortho- und Parawasserstoff berücksichtigt (vgl. erste Mitteilung, S. 462), wurde nicht vorgenommen, da das Verhältnis: „Verdampfungsgeschwindigkeit zu Gesamtmenge des Kondensates“ gerade für die letzten beiden Werte, bei denen die Korrektur eventuell merkbar würde, nicht mehr zu messen war. Doch könnten die letzten k-Werte durch diesen Effekt nur im Sinne einer scheinbaren Verkleinerung, nicht aber im Sinne einer Vergrösserung gefälscht sein.

2. Um zu zeigen, dass es sich bei dem Effekt der Geschwindigkeitsabnahme in fester Phase bei weitgehendem Umsatz, also bei kleiner Orthowasserstoffkonzentration, nicht um eine Änderung der wahren Reaktionsordnung handelt, wurde in Versuch V ein Gemisch untersucht, das von Anfang an nicht mehr als 26% Orthowasserstoff enthielt, und in diesem die Reaktionsgeschwindigkeit in fester Phase über 4 Tage verfolgt. Das Resultat ist in Tabelle 2 gegeben. Wie man sieht, geht die Reaktion hier streng nach der zweiten Ordnung vor sich, mit der normalen Geschwindigkeitskonstante von $19 \cdot 10^{-5}$, und unterschreitet nach etwa 60 Stunden den aus den Versuchen mit anfänglich 75% Orthowasserstoff gefundenen Endwert.

Tabelle 2[1]). Zeitlicher Verlauf der Umwandlung in fester Phase bei einer Ausgangsmischung von $o:p \sim 1:3$.

Versuch V.

t	x	k	Phase
0	26·0		
6·3	25·1	18	
18·3	24·1	20	
26·3	22·8	19	
44·9	21·5	20	fest
54·8	20·4	21	
67·3	18·6	20	
90·3	17·9	17	
98·0	17·6		
	Mittel:	19	

3. Um sicher zu sein, dass nicht etwa eine Entmischung des Wasserstoffes beim Ausfrieren stattfindet, die einen anomalen Reaktionsverlauf vortäuschen könnte, wurden in einem Versuche fester Wasserstoff (etwa $^3/_4$ Liter) mit zehnmal grösserer Geschwindigkeit verdampft als bei den anderen Versuchen. Es ergab sich hierbei die

[1]) Bezeichnungen wie bei Tabelle 1.

Konzentration der letzten 10 % („Kern") mit der Konzentration des zunächst verdampften Wasserstoffes („Hülle") identisch, wenn man die während der Verdampfungszeit erfolgte Umsetzung nach Gleichung (1) mit einer Konstante von $19 \cdot 10^{-5}$ in Rechnung setzte.

Versuchsdaten:

Versuchsdauer in Stunden	Orthowasserstoff in % Ausgangskonzentration der Hülle, gemessen	Orthowasserstoff in % Endkonzentration des Kernes, gemessen	Ausgangskonzentration des Kernes, berechnet aus der gemessenen Endkonzentration
7	72	66	72

4. Die bereits in der früheren Mitteilung erwähnte Vorstellung, dass die Verlangsamung der Reaktion durch das Entstehen von isolierten Orthomolekülen bedingt sei, verlangt, dass sich bei Wieder-

Tabelle 3[1]). Zeitlicher Verlauf der Umwandlung in anfänglich festem, später flüssigem Wasserstoff.

„Aussenraum"-Versuche in Apparatur I. Wasserstoff durch feste Luft verunreinigt.

Versuch II.

t	x	k	Phase
0	70·0		
5·3	66·5	17·7	
18·0	57·2	19·3	
24·5	53·5	19·7	
29·0	49·7	19·6	
42·8	45·4	18·8	
53·1	42·1	19·8	fest
64·9	37·3	19·8	
88·3	32·1	19·5	
114·8	28·3	14	
137·3	26·3		
139·0	25·7	10	
142·0	26·3		
148·5	26·3	11	
162	24·8	13	
167	24·4		
184	22·9		flüssig
189	22·5	12	
191	22·0		
213	13·0	—	fest

Versuch III.

t	x	k	Phase
0	69·4		
6·0	65·3	18·6	
17·2	56·9	17·8	
43·0	45·8	18·7	fest
67·3	37·2	16·9	
90·3	33·5	12·5	
116	30·3	12	
163	24·4	17	
173	23·4	18	flüssig
210	20·1	19	
212	17·8	—	fest

herstellung des ungeordneten Zustandes, also bei Verflüssigung, auch die normale (Anfangs-)Reaktionsgeschwindigkeit wieder einstellen muss. Es wurde daher der feste Wasserstoff, nachdem seine

[1]) Bezeichnungen wie bei Tabelle 1.

Reaktionsgeschwindigkeit schon merklich abgefallen war, aufgetaut und seine Umwandlungsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase weiter gemessen, oder auch — sofern die noch vorhandene Menge dies erlaubte — der verflüssigte Wasserstoff wieder verfestigt. Es zeigte sich in jedem dieser Experimente, dass sich durch Verflüssigung die Reaktionskonstante wieder erholte und den normalen Wert annahm, d. h. für die flüssige Phase $12 \cdot 10^{-5}$ (Tabelle 3, Versuch II), für die feste $19 \cdot 10^{-5}$ (Tabelle 4, Versuch VI).

Tabelle 4[1]). Zeitlicher Verlauf der Umwandlung in anfänglich festem, dann verflüssigtem und wieder verfestigtem Wasserstoff.

„Innenraum"-Versuche in Apparatur I (IV) und II (VI).

Versuch IV.

t	x	k	Phase
0	75·0		
3·0	71·0	19·9	
10·5	65·2	18·8	
22·0	57·1	18·4	
47·3	44·4	20·6	
71·0	37·1	19·5	
94·5	30·8	19·5	fest
122	27·1	17	
131	26·5	15	
142	25·0		
145	25·0	8	
149	25·3		
			flüssig
167	22·8		
167·5	22·2		
171·5	22·3	23	fest
174	21·8		

Versuch VI.

t	x	k	Phase
0	75·0		
26·5	54·8	19·3	
51·3	43·4	18·4	
74·3	37·2	16·1	
107·7	30·8	19·6	
122·4	28·3	19·5	
134·2	26·6	17	
146·3	25·4	14	fest
158·9	24·3	17	
173·2	22·8	20	
180·3	22·1	19	
201·7	20·4		
218·5	19·4	16	
230·5	19·0	12	
241·3	19·0	9	
			flüssig
255·8	17·7		
267·0	16·7		
278·6	(15·0)	19	fest
290·0	15·8		
302·2	14·8		
310·5	14·7		

Die Versuche II und III sind im Aussenraum der Apparatur ausgeführt (siehe Apparaturbeschreibung). Der Wasserstoff war hier nicht immer dicht von der Aussenluft abgeschlossen und daher durch feste Luft (vielleicht auch noch durch andere flüchtige Stoffe aus dem Ölpumpenraum) verunreinigt. Die Abweichungen der letzten erst nach Wiederverfestigung des nur mehr sehr kleinen Restes gewonnenen Messpunkte sind sicher durch eine heterogene Katalyse bedingt. In

[1]) Bezeichnungen wie bei Tabelle 1.

besonderen Versuchen konnte gezeigt werden, dass fester Sauerstoff gasförmigen Wasserstoff mit erheblicher Geschwindigkeit umwandelt[1]), während fester Stickstoff keine Wirkung ausübt. Auch die etwas zu hohen Geschwindigkeitswerte, die nach der Verflüssigung des Wasserstoffes bei Versuch III (Tabelle 3) gefunden wurden, weisen auf katalytische Beeinflussung hin. In den Versuchen IV und VI, die mit besonders reinem Wasserstoff im Innenraum der Apparatur ausgeführt wurden, ist demgemäss eine Abweichung der letzten Messpunkte im Sinne zu grosser Geschwindigkeiten nicht beobachtet worden. Der Wert $k = 23$ in Versuch IV (Tabelle 4) liegt bei den sehr kleinen Umsätzen, um die es sich hier handelt, noch innerhalb der Fehlergrenzen. In Versuch VI (Tabelle 4), bei dem die Umwandlung nach der Wiederverfestigung längere Zeit verfolgt und durch mehr Messungen belegt wurde, liegen (bis auf den eingeklammerten Wert) alle Messpunkte auf einer mit $k = 19$ berechneten Kurve.

Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse.

Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung durch die Leitfähigkeit war bei unserer Anordnung im Mittel $\pm {}^1/_2\,\%$ Orthowasserstoff. Ein Messpunkt wurde in der Regel durch Mitteln aus mehreren Messungen gewonnen, bei denen der Versuchswasserstoff wiederholt mit gewöhnlichen oder Parawasserstoff verglichen wurde. Bei Störungen in der Messapparatur waren die Schwankungen zuweilen grösser, doch wurden nur solche Werte verwendet, die sich mindestens innerhalb $\pm 1\,\%$ reproduzieren liessen.

Aus den in den Tabellen 1 bis 4 ausgeführten Versuchen, von denen die Versuche Ia bis IV bereits teilweise (Umsatz bis zur Versuchsdauer von 150 Stunden) in der früheren Arbeit[2]) veröffentlicht wurden, geht hervor, dass sich der Verlauf der Reaktion, jedenfalls in der ersten Hälfte des Umsatzes, gut reproduzieren lässt.

Ferner zeigen alle Versuche, bei denen der Wasserstoff über 100 Stunden fest war (Tabelle 3 und 4), dass durch Verflüssigung die bereits abgefallene Umwandlungsgeschwindigkeit wieder auf den normalen Wert steigt. Die Gründe für abweichendes Verhalten der Versuche III und IV beim Wiederverfestigen wurden bereits angegeben (Katalyse durch feste Luft). Nicht gut ist die Übereinstimmung

[1]) Vgl. Tabelle 6, S. 213. [2]) Cremer, E. und Polanyi, M., loc. cit., Tabelle 1, Fig. 2 und 3.

bezüglich des Zeitpunktes, an dem der Geschwindigkeitsabfall merkbar wird und bezüglich des Gradienten dieses Abfalles. Allerdings fallen bei diesen kleinen Umsätzen die Messfehler schon stark ins Gewicht, so dass einzelne k-Werte bis zu 50% falsch sein können. Aus diesem Grunde sei auf die Diskussion kleiner Abweichungen, die nur durch ein oder zwei Messpunkte gestützt sind, verzichtet.

Über die wahrscheinlichen Messfehler hinausgehend ist jedoch die Verschiedenheit der Versuche IV und VI. In Versuch VI dauert es fast 100 Stunden länger als in Versuch IV, bis die Geschwindigkeitskonstante unter den Wert 10 gesunken ist. Ob der Abfall erst später eintritt oder nur langsamer vor sich geht, lässt sich wegen der erwähnten relativen Ungenauigkeit der Messung im Bereich kleiner Umsätze nicht entscheiden.

Eine Untersuchung der physikalischen Ursachen dieser Verschiedenheit konnte leider nicht mehr vorgenommen werden. Es kann daher nur als Vermutung ausgesprochen werden, dass der erwähnte Unterschied auf der Temperaturabhängigkeit eines Vorganges beruht, mit dem das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhängt, denn die Temperatur schwankte in den Versuchen zwischen 10° und 14° abs. Besondere Vorkehrungen zur Aufrechterhaltung konstanter Temperatur wurden deshalb nicht getroffen, weil ja für den anfänglichen Verlauf der Umwandlung die Temperaturunabhängigkeit bereits früher experimentell bewiesen war[1]). Bringt man den Geschwindigkeitsabfall mit der Diffusion in Zusammenhang, wie dies bereits in der 1. Mitteilung angedeutet wurde, so wäre eine Temperaturabhängigkeit der Erscheinung auch durchaus möglich.

Eine genauere Untersuchung der Beeinflussung der Restbildung durch die Temperatur dürfte sogar eine Möglichkeit eröffnen, die Selbstdiffusion in festem Wasserstoff und ihre Temperaturabhängigkeit aus der Anomalie der *o*-*p*-Wasserstoffumwandlung in fester Phase zu bestimmen.

Experimentelle Bestimmung der Restkonzentration.

Die gefundenen Abweichungen bedingen natürlich auch Schwankungen in der Bestimmung der „Restkonzentration". Aus jedem einzelnen Versuch lässt sich mit Sicherheit nur ein Maximal- und ein Minimalwert bestimmen. Der obere Grenzwert ist die tiefste noch

[1]) Cremer, E. und Polanyi, M., loc. cit., Tabelle 2, S. 466.

gemessene Orthokonzentration. Den Minimalwert kann man gemäss der Vorstellung, dass ein Teil der Orthomoleküle der Reaktion durch Isolierung entzogen ist, berechnen, indem man in Gleichung (1) statt der gemessenen Orthokonzentration x denjenigen Anteil $(x-r)$ einsetzt, der sich noch an der Reaktion beteiligt. Man erhält dann nach Integration für den Restwert den Ausdruck

$$r = x - (k/19) \cdot x, \tag{2}$$

wobei k die jeweils gemessene Konstante bedeutet, die aus den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen ist.

In Tabelle 5 sind die experimentell gefundenen maximalen und minimalen Restwerte angegeben.

Tabelle 5. Übersicht über die erhaltenen Restwerte.

Restwert = bei Reaktion in fester Phase übrigbleibender o-Wasserstoff, angegeben in Prozenten des Gesamtwasserstoffes.

Versuchs-Nr.	Anfangs-konzentration	Maximaler Restwert	Minimaler Restwert	Restwert durch Extrapolation	Mittelwert
II	70	26	7	18	16
III	70	30	6	14	
IV	75	25	9	21	19
VI	75	19	6	17	

Für jeden Versuch lassen sich ausserdem (im Bereich des Abfallens der Konstanten) die r-Werte gegen die x-Werte auftragen und linear auf den Wert $r = x$ extrapolieren. Die so erhaltenen Zahlen sind in der 5. Spalte der Tabelle 5 zusammengestellt, in Spalte 6 ist noch das Mittel von je zwei zu derselben Anfangskonzentration gehörigen Versuchen geben. Diese Zahlen können jedoch wegen der Schwankungen der Versuche und der Unbestimmtheit der Extrapolation nur als erste Orientierung über die wahrscheinliche Lage des Restwertes gelten.

Deutung der Restkonzentration.

I. Die Verlangsamung der Reaktion kann dadurch bedingt sein, dass die Diffusion im festen Wasserstoff nicht ausreicht, um stets die statistische Verteilung aufrecht zu erhalten[1]). Durch das Abreagieren von Nachbarn können isolierte Orthomoleküle übrig bleiben, die ganz von Paramolekülen umgeben sind und daher für die Reaktion ausscheiden müssen.

[1]) Vgl. CREMER, E. und POLANYI, M., loc. cit.

Diese Deutung wird durch die hier mitgeteilten Versuche, insbesondere durch den Befund, dass durch Verflüssigung die bereits abgesunkene Reaktionsgeschwindigkeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert gebracht wird, weitgehend gestützt.

Es lässt sich nun nach Wahrscheinlichkeitsüberlegungen diejenige Konzentration berechnen, bei der eine bimolekulare Reaktion in fester Phase (in der keine Diffusion stattfindet) deshalb zum Stillstand kommen muss, weil die noch vorhandenen zum Umsatz befähigten Moleküle sich nicht mehr in Nachbarstellung zueinander befinden[1]).

Legt man hierbei eine hexagonale dichteste Kugelpackung[2]) zugrunde, so zeigt sich, dass ein Rest von etwa 19% Orthowasserstoff, wie er bei 75% Ausgangskonzentration experimentell gefunden wurde (vgl. Tabelle 5), durch eine gleichmässig nach allen Richtungen im Kristall verlaufende bimolekulare Reaktion sicher nicht erklärt werden kann. Der Rest ist wesentlich grösser, als er theoretisch zu erwarten wäre. Einflüsse wie Diffusion oder Wechselwirkung mit entfernteren Molekülen (Nachbarn zweiter Ordnung) könnten nur in der Richtung wirken, dass das Experiment einen kleineren Rest ergeben würde, als die Theorie verlangt. Für die Erklärung eines zu grossen Restes muss man die Annahme machen, dass nicht alle nebeneinander liegenden Orthomoleküle in gleicher Weise zur Reaktion miteinander befähigt sind. Es muss Orthomoleküle geben, die so ungünstig zueinander liegen, dass zwischen ihnen keine zur Umwandlung führende Wechselwirkung stattfinden kann. Es bleiben nach dieser Vorstellung also nicht nur einzelne isolierte Orthomoleküle, sondern auch Paare oder Gruppen übrig.

Die „günstigen", bzw. „ungünstigen" Stellungen könnten im Gitter statistisch verteilt oder auch so geordnet sein, dass für die Reaktion bestimmte Gitterrichtungen bevorzugt, andere benachteiligt sind. Ob die Reaktion bei den „ungünstigen" Stellungen überhaupt nicht, oder nur mit verringerter Geschwindigkeit vor sich geht, lässt sich nach den bisherigen Experimenten noch nicht entscheiden. Wesentlich ist, dass diese Deutungsmöglichkeit die Vorstellung verlangt, dass diejenige Konstellation der Orthomoleküle, die sich beim Festwerden des Wasserstoffes eingestellt hat, über ein Zeitintervall

[1]) Die ausführliche Wiedergabe der Rechnung bleibt einer späteren Mitteilung vorbehalten. [2]) Keesom, W. H., de Smedt, I., und Mooy, H. H. (Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **19** [1931] 209d, 35) geben diese Struktur für den festen Wasserstoff bei 4° abs. an.

von Tagen erhalten bleibt. Für den zur Umwandlung führenden Elementarprozess wären also zwei Schritte erforderlich:

1. Das Einstellen der beiden Nachbarn beim Einfrieren in eine „günstige" Lage,

2. der dann später entsprechend seiner Wahrscheinlichkeit eintretende Spinaustausch.

II. Eine ganz andere, aber mit dem experimentellen Befunde ebenfalls verträgliche Erklärung für das Auftreten eines nicht mehr umwandelbaren Restes wäre folgende:

Wenn im Gitter des festen Wasserstoffes die Tendenz zur Bildung einer geordneten Mischphase vorläge, so würde diese auf benachbarte Orthomoleküle trennend und insofern geschwindigkeitsvermindernd wirken. Der absolute Stillstand der Reaktion wäre erreicht, wenn alle Orthomoleküle ganz von Paramolekülen umgeben wären, was einem Verhältnis $o:p=1:5$, also 16·7 % Endkonzentration entsprechen würde. Die Bildung der Mischphase könnte sich allerdings nur sehr langsam vollziehen, da sonst nicht (wie in Versuch V) ein Wasserstoff, der schon seit 4 Tagen fest ist, bei 18 % o-Wasserstoff noch mit normaler Geschwindigkeit reagieren würde.

Eine Entscheidung, welche von den beiden, ihrem Wesen nach völlig verschiedenen Ursachen — Isolierung durch fortschreitende Reaktion oder Mischphasenbildung — vorliegt, liesse sich durch genaue Prüfung der Temperaturabhängigkeit des Abfalles von k treffen. Beide Vorgänge müssten im entgegengesetzten Sinne von der Temperatur abhängen: je grösser die Diffusionsgeschwindigkeit ist, um so schneller kann sich eine Mischphase einstellen, um so mehr würde dagegen im anderen Falle einer „Verarmung an Nachbarn" entgegengewirkt.

Es sei hierbei noch bemerkt, dass in einem festen Gemisch von o- und p-Wasserstoff prinzipiell zwei verschiedene Arten der Diffusion möglich sind:

1. eine „wahre Diffusion", d. h. ein wirklicher Platzwechsel von Molekülen,

2. eine „Spindiffusion", d. h. eine blosse Vertauschung des Spins, gemäss der Gleichung: ortho + para → para + ortho.

Nur die erstere wäre in dem eben erwähnten Sinne zur Prüfung der Abhängigkeit der Restbildung von der Temperatur geeignet, da nur sie temperaturabhängig ist.

Die Spindiffusion dagegen müsste ebenso wie die *o*-*p*-Wasserstoffumwandlung von der Temperatur unabhängig sein, würde aber gerade durch diese Eigenschaft immer von der wahren Diffusion unterschieden werden können. Falls eine Spindiffusion stattfindet, so würde diese bereits isolierte Orthomoleküle (auch bei sehr tiefen Temperaturen, im Gegensatz zur „wahren" Diffusion) wieder zusammenführen oder ungünstige Kombinationen trennen, und so für ein allmähliches Abreagieren des Restes bis auf 0% sorgen. Noch länger durchgeführte Versuche bei sehr tiefen Temperaturen würden vielleicht erlauben, eine derartige, durch Spindiffusion hervorgerufene temperaturunabhängige Endgeschwindigkeit der Reaktion über den Restwert hinaus festzustellen.

Beschleunigung der Umwandlung durch feste Luft.

Aus dem abweichenden Verhalten der letzten Messpunkte der Aussenraumversuche (Tabelle 3, Nr. II und III) wurde bereits geschlossen, dass feste Luft eine katalytische Wirkung auf die Umsetzung ausübt. Es war zu erwarten, dass dieser Einfluss analog den Befunden von L. Farkas und H. Sachsse[1]) und von Bonhoeffer, A. Farkas und K. W. Rummel[2]) vom Sauerstoff herrührte. Es wurde deshalb getrennt die Wirkung von festem Sauerstoff und von festem Stickstoff untersucht, und zwar sowohl auf flüssigen wie auf gasförmigen Wasserstoff.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Bei den Versuchen mit gasförmigem Wasserstoff zeigt sich deutlich, dass über Stickstoff kein, über Sauerstoff aber ein erheblicher Umsatz stattfindet.

Bei den Versuchen mit flüssigem Wasserstoff über einer Kontaktsubstanz findet natürlich jedenfalls ein spontaner Umsatz in der Flüssigkeit statt, dessen Grösse sich aber nach Gleichung (1) berechnen lässt [„$(x_A - x_E)$ ber."]. Dass bei dem Versuch mit festem Stickstoff der gefundene Wert sogar etwas kleiner ist als der berechnete, ist darauf zurückzuführen, dass sich hier so wenig Wasserstoff im Reaktionsraum befand, dass nur etwa die Hälfte der Gesamtmenge flüssig war, sich also auch nur etwa die Hälfte spontan umwandeln konnte.

---

[1]) Farkas, L. und Sachsse, H., S.-B. preuss. Akad. Wiss., physik.-math. Kl., **1933**, 268; Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 1. [2]) Bonhoeffer, K. F., Farkas, A. und Rummel, K. W., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 225.

Tabelle 6. **Umsatz von flüssigem und gasförmigem Wasserstoff über festem Stickstoff und festem Sauerstoff bei 20° abs.**

t = Versuchsdauer in Stunden. x_A = 75 % = Anfangs-, x_E = Endkonzentration des o-Wasserstoffes in Prozenten. $(x_A - x_E)$ ber. = Abnahme der Orthowasserstoff-Konzentration durch spontane Reaktion in der Flüssigkeit, berechnet nach Gleichung (1). $(x_A - x_E)$ gef. = Abnahme der Orthowasserstoff-Konzentration, gemessen in einer aus dem Gasraum entnommenen Probe.

Phase des H_2	Katalysator (fest)	t	Druck im Gasraum	$(x_A - x_E)$ ber.	$(x_A - x_E)$ gef.
flüssig	N_2	11	~ 1 Atm.	6·5	3·0[1]
	O_2	4		2·5	1·7
		16·5		9·6	10·1 11·6 27·6[1]
gasförmig	N_2	3·5	150 mm	0	0
	O_2	1	170 mm	0	7·7

Bei dem Versuch mit flüssigem Wasserstoff über festem Sauerstoff (bei dem der Innenraum, auf dessen Boden sich der Katalysator befand, etwa 1—2 cm hoch mit flüssigem Wasserstoff gefüllt war), findet man nach 4 Stunden in der von der Oberfläche abgenommenen Probe keine über die Spontanreaktion hinausgehende Umwandlung. Nach $16^1/_2$ Stunden zeigt ebenfalls die erste Probe etwa die theoretisch zu erwartende Konzentration. Bei weiterer Abnahme von Wasserstoff steigt die Konzentration an, bis schliesslich die letzte Probe, bei der kein Bodenkörper mehr vorhanden ist, einen um 18 % höheren Umsatz aufweist, als er nach der homogenen Reaktion zu erwarten wäre.

Das Steigen der Konzentration mit dem Vordringen zu katalysatornäheren Schichten zeigt, dass die Diffusion im flüssigen Wasserstoff nicht ausreicht, um die durch den Katalysator hervorgerufene Konzentrationsverschiebung auszugleichen. Der gefundene Konzentrationsabfall erlaubt die Konstante der Selbstdiffusion in flüssigem Wasserstoff zu bestimmen. Sie lässt sich natürlich nach diesem einen Versuch nicht sehr genau angeben, zumal die vorhandene Menge flüssigen Wasserstoffs, und somit die Höhe der Flüssigkeitssäule nicht genau, sondern nur annähernd bekannt war. Auch könnte durch Konvektion eine zu grosse Diffusionsgeschwindigkeit vorgetäuscht sein.

[1]) Nach Entnahme dieser Probe war kein Bodenkörper mehr vorhanden.

Die Berechnung erfolgte durch Einsetzen der aus dem Versuche sich ergebenden Werte für Diffusionsweg, Zeit und Konzentration in die unter den vorliegenden Randbedingungen integrierte Fickscheh Gleichung[1]). Die Diffusionskonstante ergibt sich dann als zwischen 1 und 10 cm²/Tag (wahrscheinlichster Wert 3 cm²/Tag) liegend, also in einer Grössenordnung, wie sie durchaus der Erwartung entspricht[2]).

Herrn Präsidenten Stark bin ich für die Erlaubnis zur Ausführung der hier beschriebenen Versuche im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Mittel zur Herstellung des flüssigen Wasserstoffes zu grossem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich dem damaligen Leiter des Kältelaboratoriums, Herrn Prof. Dr. W. Meissner, besonders für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für seine vielseitige Beratung herzlichst danken.

[1]) Vgl. z. B. Warburg, E., „Wärmeleitung und andere ausgleichende Vorgänge“. Verlag Julius Springer 1924. S. 64. [2]) Über weitere Versuche zur Sauerstoffkatalyse wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit berichtet werden.

München, Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität.

Januar 1935.

Über die elektrische Polarisation des an reinen Metalloberflächen adsorbierten Wasserstoffes und ihren Einfluss auf die Rekombination von Wasserstoffatomen.

Von

R. Suhrmann und **H. Csesch.**

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 34.)

An reinen, durch Verdampfen von *Ag*, *Al* und *Tl* im Hochvakuum hergestellten Metalloberflächen sowie an Platinoberflächen werden die spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven vor und nach der Einwirkung atomaren Wasserstoffes ermittelt und aus ihrem Verlauf das Austrittspotential ψ und seine Änderung $\Delta\psi$ durch die Wasserstoffeinwirkung nach den Fowlerschen Formeln berechnet. Gleichzeitig wird die relative katalytische Aktivität a der Oberflächen gegenüber der Rekombination von Wasserstoffatomen bestimmt. Es ergibt sich, dass bei den untersuchten Metallen $\Delta\psi$ linear von ψ abhängt, und a proportional ψ verläuft. Die Versuchsergebnisse werden durch die Polarisation der Wasserstoffatome im elektrischen Feld der Metalloberfläche gedeutet und hieraus eine Vorstellung über den Mechanismus der Wasserstoffrekombination an Metallen abgeleitet.

1. Problemstellung.

Lässt man ein elektrisches Kraftfeld auf freie polarisierbare Molekeln einwirken, so tritt eine Störung des ursprünglich in ihnen vorhandenen elektrisch-mechanischen Gleichgewichtes ein, welche mit einer reversiblen Ladungsverschiebung verbunden ist[1]). Die gleiche Erscheinung muss sich auch bemerkbar machen, wenn eine solche Molekel in das elektrische Kraftfeld einer Phasengrenzfläche gelangt, z. B. an einem Ionengitter oder einer Metalloberfläche adsorbiert wird. Auch in diesem Fall wird die Molekel polarisiert. Das elektrische Moment des gebildeten Dipols ist von der Stärke des Kraftfeldes an der Grenzfläche und von der Polarisierbarkeit der Molekel abhängig.

An einer reinen Metalloberfläche äussert sich das elektrische Kraftfeld in der von entweichenden Elektronen zu leistenden Austrittsarbeit $e_0 \cdot \psi$ bzw. dem von ihnen zu überwindenden Austrittspotential ψ. Durch die Adsorption polarisierbarer Molekeln wird nun ψ um $\Delta\psi$ verändert, und zwar um so mehr, je stärker die adsor-

[1]) Debye, P. und Sack, H., in Handb. d. Radiologie 6, 2. Aufl., Teil II (1934) 70.

bierten Molekeln polarisiert sind. Bezeichnet man die Zahl der Dipole pro cm^2 mit N, das Dipolmoment mit $\mathfrak{p}$, so ist[1])

$$\Delta\psi = 2\pi N\mathfrak{p}$$

oder, wenn man $\mathfrak{p} = e_0 \cdot d$ (d Abstand der Ladungen im Dipol) setzt:

$$\Delta\psi = 2\pi \cdot N \cdot e_0 \cdot d. \tag{1}$$

Hierbei wird angenommen, dass sich die Dipole nicht gegenseitig beeinflussen und dass die Elektronenaffinität der adsorbierten Molekeln selbst verschwindend klein ist im Verhältnis zu der der Metalloberfläche.

Die Änderung $\Delta\psi$ des Austrittspotentials, die bei elektropositiven Fremdmolekeln in einer Abnahme besteht, ist nach Gleichung (1) bei gleicher Besetzungsdichte ein Mass für die Grösse von d und damit für die Stärke der Polarisation. Ist z. B. eine Wolframoberfläche mit Caesiumatomen bedeckt, so beobachtet man im günstigsten Fall (bei nahezu monoatomarer Besetzung) eine Erniedrigung des Austrittspotentials um etwa 3 Volt. Da N in diesem Fall etwa $4 \cdot 10^{14}$ Atome/cm^2 beträgt, ergibt sich nach Gleichung (1) für den Ladungsabstand der entstehenden Dipole $d = 0{\cdot}8$ Å.

Bei derselben Art von Fremdmolekeln und verschiedenen Metallen hängt d von dem elektrischen Kraftfeld an der Oberfläche und damit von dem Austrittspotential ψ der Metalle ab. Man sollte daher einen funktionellen Zusammenhang zwischen $\Delta\psi$ und ψ erwarten, der in der vorliegenden Untersuchung für Wasserstoff einerseits, Platin, Silber, Aluminium und Thallium andererseits aufgesucht wird.

Da die elektrische Deformation adsorbierter Molekeln beträchtliche Werte annehmen kann, wie weiter unten näher ausgeführt wird, sollte sie auch deren chemisches Verhalten wesentlich beeinflussen. Es ist anzunehmen, dass bei manchen durch Grenzflächen katalysierten Reaktionen die Aktivierung der reagierenden Molekeln in ihrer Polarisation an der Katalysatoroberfläche besteht[2]). Die Polarisation kann sich dabei in zweierlei Weise auswirken: Entweder ruft sie eine kräftige, aber reversible Adsorption hervor, oder die Deformation der adsorbierten Molekel ist so beträchtlich, dass das System Adsorbens—Adsorbat unter Energieabgabe in einen neuen quantisierten Gleichgewichtszustand irreversibel übergeht unter Herstellung einer chemischen Bindung.

[1]) Schottky, W. und Rothe, H., in Handb. d. Experimentalphysik **13**, 2. Teil, S. 162. [2]) Suhrmann, R., Z. Elektrochem. **35** (1929) 681. Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931) 235.

Bei einfachen katalytischen Reaktionen, z. B. bei der Rekombination von Wasserstoffatomen an reinen Metalloberflächen, sollte ein übersichtlicher Zusammenhang zwischen der Aktivität der Oberflächen und ihrer polarisierenden Wirkung, d. h. ihrem Austrittspotential, bestehen. Auch solche Beziehungen werden in der vorliegenden Arbeit aufgesucht.

2. Untersuchungsmethode.

Aus den beiden genannten Aufgaben der Arbeit ergab sich die folgende Untersuchungsmethode.

Zur Ermittlung der Polarisation des an reinen Metalloberflächen adsorbierten Wasserstoffes wurde das Austrittspotential dieser Oberflächen im Hochvakuum vor und nach der Behandlung mit atomarem Wasserstoff in der Weise bestimmt, dass die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeitskurve, d. h. die Elektronenausbeute pro cal auffallender Lichtintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgenommen wurde. Aus dem Verlauf dieser Kurve kann man nach einer Beziehung von Fowler[1]) die langwellige Grenze λ' bzw. das Austrittspotential ψ berechnen, die miteinander durch die Beziehung

$$\psi = h \cdot \mathfrak{w}_L / e_0 \cdot \lambda' \quad (2)$$

verbunden sind. Die Differenz der ψ-Werte vor und nach dem Einwirken des atomaren Wasserstoffes ergab dann die nach Gleichung (1) für die Stärke der Polarisation massgebende Grösse $\Delta\psi$.

Die reinen Metalloberflächen wurden im Falle des Silbers, Aluminiums und Thalliums durch Aufdampfen dieser Metalle im Hochvakuum auf eine Kalotte aus 0·2 mm dickem Platinblech in kompakter Form erhalten. Im Falle des Platins diente die Oberfläche der Kalotte selbst als Kathodenoberfläche. Sie wurde zwar vorher auf chemischem Wege und durch Ausglühen an Luft mittels einer Wasserstofflamme gereinigt, jedoch konnte sie auf diese Weise nicht so vollständig von adsorbierten elektropositiven Gasresten (Wasserstoffatomen) befreit werden, dass man sie als vollkommen „rein" betrachten durfte. Aus diesem Grunde kann man das an ihr ermittelte anfängliche Austrittspotential nicht als das des reinen gasfreien Platins ansehen. Das nach der Behandlung mit atomarem Wasserstoff erhaltene Austrittspotential darf man jedoch dem mit Wasserstoff bedeckten Platin zuordnen,

[1]) Fowler, R. H., Physic. Rev. **38** (1931) 45. Siehe auch Suhrmann, R., Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **13** (1934) 151.

denn nun überwiegt der Einfluss des Wasserstoffes den anderer spurenweise adsorbierter Gase bei weitem.

Der Vergleich der bei verschiedenen Metallen gefundenen $\Delta\varphi$-Werte untereinander hat naturgemäss nur dann einen Sinn, wenn N in Gleichung (1) denselben Wert hat, d. h. wenn die Wasserstoffbedeckung in allen Fällen die gleiche ist. Dies ist aber bei den vorliegenden Versuchen anzunehmen, denn die Behandlung mit atomarem Wasserstoff wurde stets so lange durchgeführt, bis sich die Kalotte auf die Gleichgewichtstemperatur erwärmt hatte, also ein Endzustand der Beladung mit Wasserstoff erreicht war. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich jedesmal gleichstarke (ungefähr monomolekulare) Wasserstoffbedeckungen ausgebildet hatten. Die lichtelektrische Empfindlichkeit hatte in diesem Zustand ebenfalls einen Endwert erreicht.

Die Bestimmung der Aktivität der verschiedenen Metalloberflächen gegenüber der Rekombination von Wasserstoffatomen erfolgte in der Weise, dass strömender, mit H-Atomen beladener Wasserstoff von etwa 0·2 mm Druck auf die mit dem Metall bedeckte Platinkalotte oder auf die Platinoberfläche selbst auftraf und die thermisch isolierte, als Calorimeter dienende Kalotte um einige Grade erwärmte. Die Temperaturerhöhung wurde mit einem Thermoelement aus Kupfer-Konstantandrähten von 0·1 mm Dicke gemessen. Als Mass der katalytischen Aktivität diente die pro Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge, die entweder aus dem Temperaturanstieg oder aus der erreichten Endtemperatur entnommen werden kann. Das erstere Verfahren ist besonders dann vorteilhaft, wenn das Calorimeter eine grosse Wärmekapazität besitzt und sich daher in der Zeiteinheit nur sehr wenig erwärmt, so dass die Wärmeableitung zu Anfang vernachlässigt werden darf. Ist die Wärmekapazität des Calorimeters jedoch verhältnismässig klein, wie in unserem Fall, so verwendet man am besten die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Anfangs- und der Endtemperatur als Mass der pro Zeiteinheit entwickelten Wärme.

Da die Wärmeableitung nun eine erhebliche Rolle spielt, ist es notwendig, ihren Einfluss zu ermitteln. Dies gelang auf Grund der Annahme, dass die Wärmeableitung teils durch Wärmestrahlung und Ableitung durch das Gas, teils durch die Ableitung über den aus Quarz hergestellten Träger des Calorimeters erfolgte. Die abgeleitete Formel gab den experimentell gefundenen Temperaturanstieg hinreichend ge-

nau wieder und liess erkennen, dass der Temperatur anstieg bis zur Gleichgewichtstemperatur, in unserem Fall der Wärmezufuhr pro Zeiteinheit und damit der Aktivität proportional gesetzt werden durfte[1]).

3. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung wird durch Fig. 1 wiedergegeben. Der elektrolytisch aus reiner 30 % iger Natronlauge an Nickelelektroden entwickelte Wasserstoff strömt an der mit H_2 bezeichneten Stelle in die Apparatur ein und geht zunächst durch eine Ausfriertasche A_1, welche ebenso wie A_2, Wasserdampf und Fettdämpfe der Hähne zurückhält. Mittels der Drosseldüse *Dr* wird nun der Gasdruck von einer Atmosphäre bis auf etwa 0·2 mm *Hg* herabgesetzt, worauf der Wasserstoff in das Woodsche Entladungsrohr *E* eintritt. In diesem wird der atomare Wasserstoff mit einer Wechselspannung von etwa 2500 Volt erzeugt.

Durch eine Zweigleitung *P* kann der vor der Drosseldüse liegende Teil der Apparatur auf Wasserstrahlvakuum, durch eine über die Ausfriertasche A_2 führende Zweigleitung auf Hochvakuum ausgepumpt werden.

Fig. 1. Versuchsanordnung.

Aus dem Entladungsrohr *E*, welches während des Betriebes bis auf die Elektrodenzuführungen in dem Kasten *K* durch strömendes

[1]) Näheres in der Breslauer Dissertation von H. Csesch.

Wasser gekühlt wurde, gelangt der Wasserstoff auf das in der Messzelle *Mz* befindliche Calorimeter, an welchem die mehr oder weniger vollständige Rekombination gemessen wird. Über A_4 wird der Wasserstoff abgepumpt. Hinter der Ausfriertasche A_3 befindet sich das McLeodsche Manometer *Ma*. Zur Erzielung einer höheren Konzentration an atomarem Wasserstoff war die Glasrohrwandung vom Entladungsrohr bis zur Zelle mit Phosphorsäure vergiftet. Die Vergiftung erwies sich über längere Zeiten als hinreichend konstant.

Die Konstruktion der Messzelle ist aus Fig. 2 zu ersehen. Der bei *Z* eintretende Wasserstoff trifft auf das Platincalorimeter *K* von etwa $7 \cdot 10^{-2}$ cal/Grad Wärmekapazität, das die Form einer Kugel-

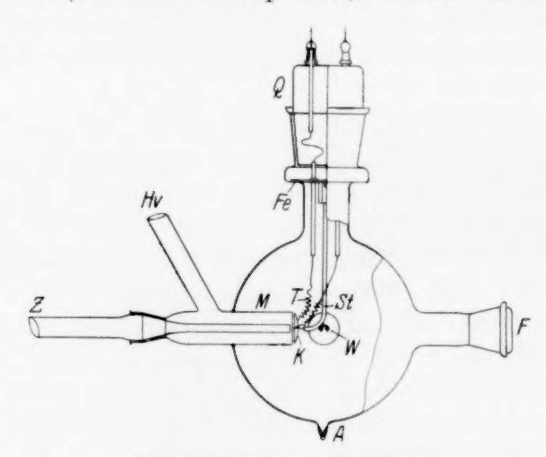


Fig. 2. Untersuchungsgefäss.

kalotte hat. Das mehr oder weniger vollständig umgesetzte Gas verlässt die Zelle durch das Mantelrohr *M* bei *Hv*. Die Zelle selbst füllt sich schon vor dem Einschalten der Entladung durch den Spalt zwischen Calorimeter und Mantelrohr mit molekularem Wasserstoff, so dass die Wasserstoffatome höchstens infolge von Diffusion durch diesen Spalt auf die Rückseite des Calorimeters gelangen könnten. Eine Rekombination an der Rückseite ist also weitgehend vermieden.

Die Kalotte *K* ist mittels eines Platindrahtes an dem langen, dünnwandigen Quarzrohr *St* angebracht, das an einem Stück Transformatorenblech *Fe* befestigt ist. Dieses Blech und damit das Calorimeter kann im Hochvakuum mittels eines kräftigen Magneten von aussen gedreht werden, so dass es zunächst vor das in Fig. 2 in der Mitte sichtbare Rohr gebracht werden kann, welches die Wolfram-

wendel W enthält. In W befindet sich das zu untersuchende Metall, das im Hochvakuum verdampft wird und sich auf dem Calorimeter niederschlägt.

Nun dreht man das Calorimeter so, dass die Kalotte auf das Quarzfenster F zu zeigt, durch welches das für die Bestimmung des Austrittspotentials erforderliche spektral zerlegte Licht bekannter Intensität einfällt. Die von K hierbei abgegebenen Elektronen werden von dem als Anode dienenden inneren Silberbelag der Zelle aufgefangen, an dem bei A 100 Volt angelegt sind. Da die am Calorimeter befestigten Thermoelementdrähte bei dieser Messung mit einem Fadenelektrometer von 0·02 Volt/Skt. Empfindlichkeit in Verbindung stehen, kann man den von K bei Belichtung abgegebenen Photostrom bestimmen. Die Zuführungen zum Elektrometer sind innerhalb der Zelle durch Quarz, ausserhalb mit Bernstein isoliert und elektrostatisch geschützt.

Schliesslich wird die Vorderseite des Calorimeters dem Rohre M zugewendet, Wasserstoff in die Apparatur eingelassen und die Entladung im Rohr E (Fig. 1) in Gang gesetzt. Bei strömendem Wasserstoff misst man nun die Temperaturzunahme der Calorimeterkalotte K, deren Thermoelementdrähte jetzt mit einem Kompensationsapparat und einem Spiegelgalvanometer in Verbindung stehen. Nach Beendigung der thermischen Messung wird das Calorimeter wieder dem Lichttubus zugewendet und im Hochvakuum noch einmal die lichtelektrische Empfindlichkeitskurve aufgenommen.

Die optische Anordnung zur Ermittlung der spektralen Empfindlichkeitskurve ist aus Fig. 1 zu erkennen. Das Licht einer in La befindlichen Quarzquecksilberlampe wird in einem Quarzmonochromator M spektral zerlegt und fällt durch eine Linse L und einen Lichtverschluss V entweder durch den Lichttubus der Zelle auf die Vorderseite des Calorimeters oder, wenn ein gleichschenklig rechtwinkliges Quarzprisma Pr in den Strahlengang geschoben ist, in die Vergleichzelle Vz, die mit Thermosäule und Panzergalvanometer auf cal geeicht ist, also zur Messung der Lichtintensität verwendet werden kann.

Da die Vergleichszelle und die zu untersuchenden Metalloberflächen nach kurzen Wellenlängen monoton ansteigende Empfindlichkeitskurven besassen, genügte einfache spektrale Zerlegung unter Verwendung von Lichtfiltern zur Absorption von Streulicht, das kurzwelliger war als die Wellenlänge, auf welche der Spektralapparat eingestellt war.

4. Messungsergebnisse.

a) Ermittlung des Austrittspotentials.

Nach Überlegungen von SUHRMANN[1]) ist der asymptotische Verlauf der spektralen Empfindlichkeitskurve in der Nähe der langwelligen Grenze λ' und damit die Ungenauigkeit der Bestimmung von λ' und des Austrittspotentials ψ durch die Wärmebewegung der Elektronen im Metall bedingt, die sich der durch das eingestrahlte Lichtquant aufgenommenen Energie überlagert und somit eine Verschmierung der Grenze nach langen Wellen hervorruft.

Unter Anwendung dieser Annahme und unter Benutzung der FERMI-DIRACschen Statistik gelang es FOWLER, eine Beziehung für den pro Lichtquant emittierten Elektronenstrom i als Funktion der Frequenz des auslösenden Lichtes abzuleiten, mit deren Hilfe man das Austrittspotential zu ermitteln vermag. Nach FOWLER ist bei konstanter Temperatur

für $h\cdot\nu \leqq e_0\psi$ $$\log i = \log\left[e^{\delta} - \frac{e^{2\delta}}{2^2} + \frac{e^{3\delta}}{3^2} \mp \dots\right] + \text{const}, \qquad (3a)$$

„ $h\cdot\nu \geqq e_0\psi$ $$\log i = \log\left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} \pm \dots\right)\right] + \text{const}, \qquad (3b)$$

wobei $$\delta = -(e_0\psi - h\nu)/kT. \qquad (3c)$$

T bedeutet die absolute Temperatur, die bei unseren Messungen 295° betrug.

Man berechnet nun $\log i$ nach den Gleichungen (3) bis auf die additive Konstante für beliebige positive und negative Werte von δ und trägt die gefundenen Zahlen als Funktion von δ in ein Koordinatensystem ein (ausgezogene Kurven in Fig. 3b). Dann zeichnet man die gemessenen Werte $\log i$ als Funktion von $h\nu/kT$ in das gleiche System ein und erhält eine Kurve, die gegenüber der berechneten parallel verschoben ist, so dass man beide Kurven durch eine horizontale und eine vertikale Verschiebung zur Deckung bringen kann. Die Horizontalverschiebung ist wegen der Wahl des Abszissenmassstabes gleich $e_0\psi/kT$ und ergibt daher den gesuchten Wert von ψ.

Bei den vorliegenden Versuchen liessen sich die spektralen Empfindlichkeitskurven durch die FOWLERsche Formel sowohl bei den reinen Metalloberflächen als auch bei den mit Wasserstoff beladenen sehr gut darstellen, wie die Fig. 3b, 4b, 5b und 6b zeigen. Die experimentell gefundenen Messpunkte lassen sich stets durch eine bestimmte Parallelverschiebung mit der theoretischen Kurve zur Deckung bringen.

[1]) SUHRMANN, R., Z. Physik **33** (1925) 63.

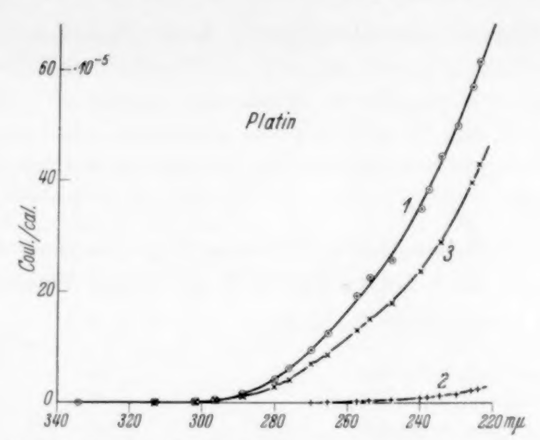


Fig. 3a. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Platin. Kurve 1: Nach Behandlung mit atomarem Wasserstoff. Kurve 2: Nach Elektronenbombardement. Kurve 3: Nach erneuter Einwirkung von atomarem Wasserstoff.

b) Veränderung des Austrittspotentials von Platin, Silber, Aluminium und Thallium durch Behandlung der Oberflächen mit atomarem Wasserstoff.

Einige der an Platin erhaltenen spektralen Empfindlichkeitskurven sind in Fig. 3a abgebildet. Man sieht, dass die durch Behandlung mit atomarem Wasserstoff hervorgerufene Empfindlichkeitserhöhung (Kurve 1) durch Bombardement mit einem Elektronenstrom von etwa 10^{-5} A bei 18 Volt Beschleunigungspotential wieder weitgehend beseitigt werden kann (Kurve 2), wie für die Empfindlichkeitssteigerung, die man durch kurzes Glühen im Vakuum oder durch Behandlung mit Wasserstoffionen erhält, schon früher nachgewiesen wurde[1]). Wird die Platinoberfläche

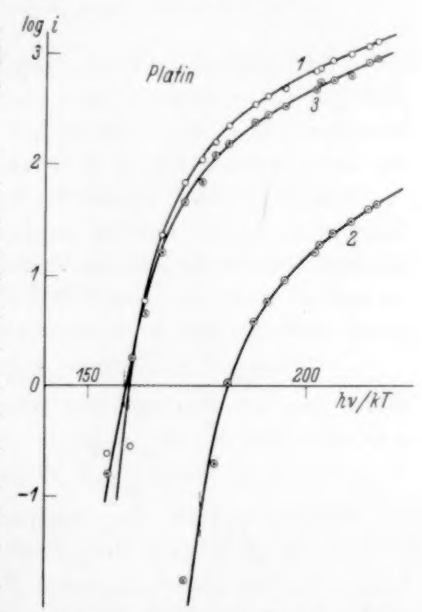


Fig. 3b. Eingetragene Punkte aus den Kurven der Fig. 3a entnommen; ausgezogene Kurven nach den Gleichungen (3) berechnet und parallel verschoben zur Ermittlung von ψ; langwellige Grenze λ' durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

---

[1]) SUHRMANN, R., Z. Elektrochem. 35 (1929) 681. Physik. Z. **30** (1929) 939.

nach dem Elektronenbombardement noch einmal mit atomarem Wasserstoff behandelt, so nimmt ihre Empfindlichkeit wieder beinahe die zuerst beobachteten Werte an (Kurve 3). Insbesondere ergibt sich nach der Einwirkung des atomaren Wasserstoffes innerhalb der Fehlergrenzen wieder das gleiche Austrittspotential, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Austrittspotential ψ und langwellige Grenze λ' einer Platinoberfläche nach Behandlung mit atomarem Wasserstoff.

Vorangehende Behandlung	ψ in Volt	λ' in mμ
Mit *H*-Atomen behandelt	4·15	297
„ Elektronen bombardiert	4·54	271·5
„ *H*-Atomen behandelt	4·16	296
In Luft geglüht	4·72	261
Mit *H*-Atomen behandelt (Kurve 1). . . .	4·07	303
„ Elektronen bombardiert (Kurve 2) . .	4·51	273
„ *H*-Atomen behandelt (Kurve 3). . . .	4·07	303

Jeder ψ-Wert in diesen und den folgenden Tabellen wurde mit Hilfe der Gleichungen (3) aus einer spektralen Empfindlichkeitskurve berechnet. Dass dies zulässig war, ergibt die vorzügliche Darstellung der Messpunkte durch die FOWLERschen Kurven in den Fig. 3b bis 6b.

Wie in Abschn. 2 auseinandergesetzt wurde, kann man den zu Anfang nach dem Glühen in Luft erhaltenen Wert des Austrittspotentials nicht als den des reinen Metalles betrachten. Als solchen verwendet man am besten den von DUBRIDGE[1]) nach langem Entgasen einer Platinfolie im Hochvakuum gefundenen Wert von

$$\psi = 6{\cdot}35 \text{ Volt für die reine Platinoberfläche.}$$

Bildet man aus den nach der Behandlung mit *H*-Atomen gemessenen ψ-Werten das Mittel, so ergibt sich:

$$\psi = 4{\cdot}11 \text{ Volt für die mit } H\text{-Atomen besetzte Platinoberfläche.}$$

Fig. 4a enthält die spektralen Empfindlichkeitskurven einer Silberoberfläche nach dem Aufdampfen im Hochvakuum (Kurve 1) und nach der darauffolgenden Behandlung mit atomarem Wasserstoff (Kurve 2). Auch hier lässt sich die Empfindlichkeitssteigerung durch Elektronenbombardement wieder rückgängig machen und durch erneute Einwirkung atomaren Wasserstoffes wieder hervorrufen. Man ersieht dies aus Tabelle 2.

1) DUBRIDGE, L. A., Physic. Rev. **29** (1927) 451; **31** (1928) 236.

Tabelle 2. **Austrittspotential ψ und langwellige Grenze λ' von zwei Silberoberflächen nach Behandlung mit atomarem Wasserstoff.**

Vorangehende Behandlung	ψ in Volt	λ' in mμ
Im Hochvakuum aufgedampft	4·35	284
Mit *H*-Atomen behandelt.	3·99	310
„ Elektronen bombardiert	4·40	280
„ *H*-Atomen behandelt.	3·99	310
Im Hochvakuum aufgedampft (Kurve 1) .	4·58	269
Mit *H*-Atomen behandelt (Kurve 2). . . .	3·92	315

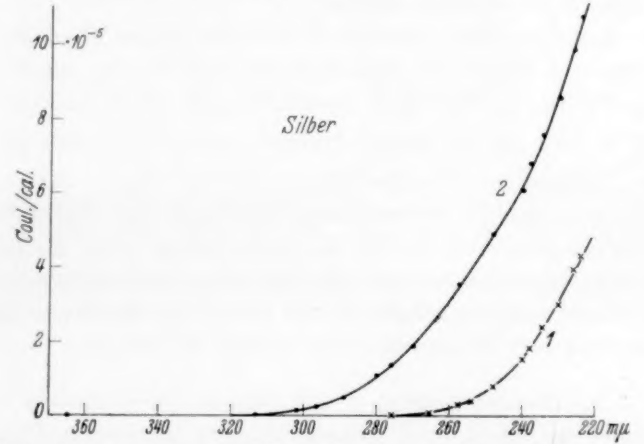


Fig. 4a. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Silber. Kurve 1: Nach dem Aufdampfen im Hochvakuum. Kurve 2: Nach darauffolgender Behandlung mit atomarem Wasserstoff.

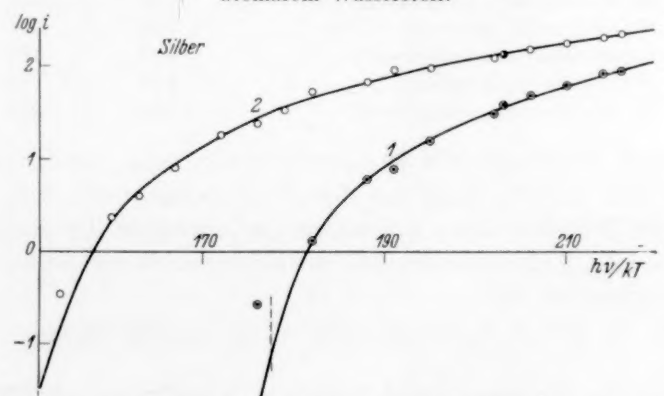


Fig. 4b. Eingetragene Punkte aus den Kurven der Fig. 4a entnommen; ausgezogene Kurven nach den Gleichungen (3) berechnet und parallel verschoben zur Ermittlung von ψ; langwellige Grenze λ' durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Die unmittelbar nach dem Aufdampfen im Hochvakuum gemessenen ψ-Werte zeigen stärkere Abweichungen voneinander, da die Austrittsarbeit frischer Oberflächen durch Wasserstoff leicht herabgesetzt werden kann. Der bessere ψ-Wert ist daher der höhere von 4·58 Volt. Er nähert sich den zuverlässigsten Werten der Literatur [4·78 Volt[1]), 4·74 Volt[2]), 4·68 Volt[3]), 4·61 Volt[4])], von denen wir den Wert

$\psi = 4{\cdot}78$ Volt für die reine Silberoberfläche

zum Vergleich heranziehen wollen.

Die Austrittsarbeit der mit H-Atomen behandelten Silberoberflächen ist viel besser zu reproduzieren, als die des reinen Silbers. Aus den Werten der Tabelle 2 berechnet sich als Mittelwert

$\psi = 3{\cdot}97$ Volt für die mit H-Atomen besetzte Silberoberfläche.

Die spektralen Empfindlichkeitskurven einer Aluminiumoberfläche vor (Kurve 1) und nach (Kurve 2) der Behandlung mit Wasserstoffatomen sind in Fig. 5a eingezeichnet. Bei diesem Metall hat die Einwirkung atomaren Wasserstoffes eine Herabsetzung der lichtelektrischen Empfindlichkeit zur Folge, die durch die Erhöhung der Austrittsarbeit bedingt ist, wie Tabelle 3 erkennen lässt.

Tabelle 3. Austrittspotential ψ und langwellige Grenze λ' von drei Aluminiumoberflächen nach Behandlung mit atomarem Wasserstoff.

Vorangehende Behandlung	ψ in Volt	λ' in mμ
Im Hochvakuum aufgedampft (Kurve 1) .	2·97	416
Mit H-Atomen behandelt (Kurve 2). . . .	3·62	341
Im Hochvakuum aufgedampft	2·81	439
Mit H-Atomen behandelt.	3·61	342
Im Hochvakuum aufgedampft	2·88	428

Da die Gegenwart von Wasserstoffspuren beim Aufdampfen des Aluminiums eine Erhöhung des Austrittspotentials hervorruft, dürfte der beste Wert für reines Aluminium der niedrigste der gemessenen ψ-Werte sein. Wir verwenden ihn, weil keine zuverlässigeren Literaturwerte vorhanden sind:

$\psi = 2{\cdot}81$ Volt für die reine Aluminiumoberfläche.

[1]) Aus den Messungen von R. Suhrmann [Z. Elektrochem. **35** (1929) 681] nach den Fowlerschen Formeln (3) berechnet. [2]) Winch, R. P., Physic. Rev. **37** (1931) 1269. [3]) Suhrmann, R. und Schallamach, A., Z. Physik **79** (1932) 153. [4]) Brewer, A. K., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1909.

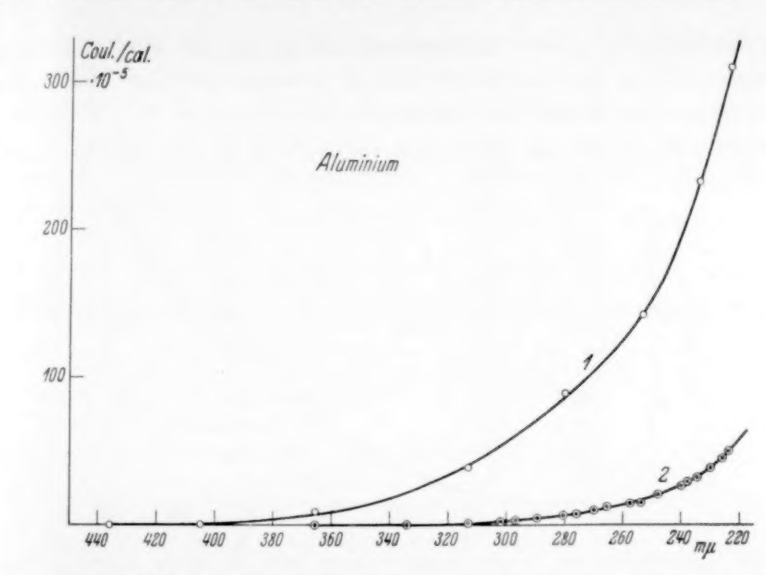


Fig. 5a. **Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Aluminium. Kurve 1: Nach dem Aufdampfen im Hochvakuum. Kurve 2: Nach darauffolgender Behandlung mit atomarem Wasserstoff.**

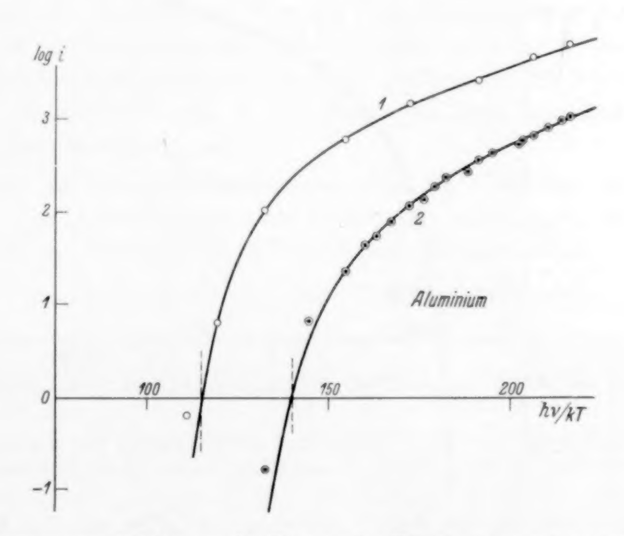


Fig. 5b. **Eingetragene Punkte aus den Kurven der Fig. 5a entnommen; ausgezogene Kurven nach den Gleichungen (3) berechnet und parallel verschoben zur Ermittlung von ψ; langwellige Grenze λ' durch senkrechte Striche gekennzeichnet.**

Die beiden nach der Behandlung mit atomarem Wasserstoff gemessenen Werte des Austrittspotentials streuen auch bei Aluminium nur wenig. Der Mittelwert ergibt

$\psi = 3{\cdot}62$ Volt für die mit H-Atomen behandelte Aluminiumoberfläche.

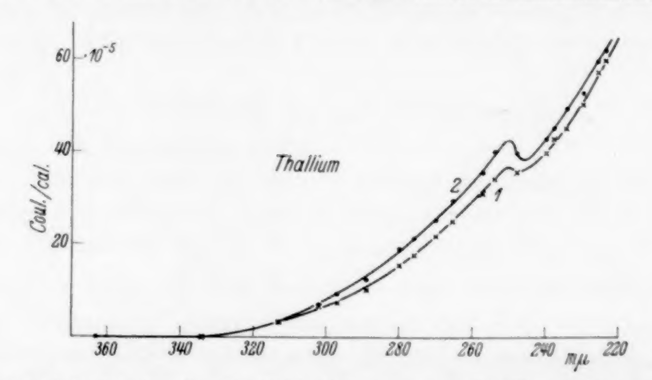


Fig. 6a. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Thallium. Kurve 1: Nach dem Aufdampfen im Hochvakuum. Kurve 2: Nach darauffolgender Behandlung mit atomarem Wasserstoff.

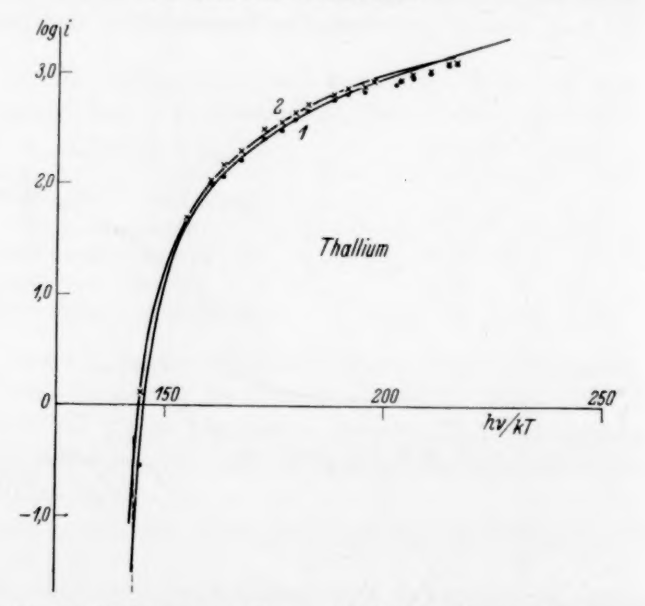


Fig. 6b. Eingetragene Punkte aus den Kurven der Fig. 6a entnommen; ausgezogene Kurven nach den Gleichungen (3) berechnet und parallel verschoben zur Ermittlung von ψ; langwellige Grenze λ' durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

In Fig. 6a ist die spektrale Empfindlichkeit einer Thallium-oberfläche vor und nach der Einwirkung des atomaren Wasserstoffes dargestellt. In diesem Fall ist eine geringe Empfindlichkeitszunahme zu beobachten, die jedoch nicht auf einer Abnahme des Austrittspotentials zurückzuführen ist, denn ψ bleibt innerhalb der Fehlergrenzen unverändert, wie man aus Tabelle 4 ersieht[1]).

Tabelle 4. Austrittspotential ψ und langwellige Grenze λ' von zwei Thalliumoberflächen nach Behandlung mit atomarem Wasserstoff.

Vorangehende Behandlung	ψ in Volt	λ' in mμ
Im Hochvakuum aufgedampft	3·65	338
Mit H-Atomen behandelt.	3·64	339
Im Hochvakuum aufgedampft (Kurve 1) .	3·70	333
Mit H-Atomen behandelt (Kurve 2). . . .	3·69	334

Vermutlich beruht die Empfindlichkeitszunahme vielmehr auf einer Vergrösserung des Lichtabsorptionsvermögens der Oberfläche. Während nämlich die Thalliumschicht unmittelbar nach dem Aufdampfen vollkommen blank war, hatte sie nach der Einwirkung des atomaren Wasserstoffes ein mohrartiges, bläulichgraues Aussehen. Dies dürfte auf die auch von Pietsch[2]) an Thallium und Blei, sowie von Boehm und Bonhoeffer[3]) an Phosphor und Arsen usw. beobachtete Erscheinung der Zersetzung von gasförmigen Hydriden durch atomaren Wasserstoff und die hierdurch bedingte Zerstäubung des Metalles zurückzuführen sein.

Da die Einwirkung des Wasserstoffes bei Thallium kaum eine Änderung des Austrittspotentials hervorruft, mitteln wir in diesem Fall die beiden anfänglichen ψ-Werte und erhalten somit

$\psi = 3{\cdot}68$ Volt für die reine Thalliumoberfläche;

andererseits ergibt sich als Mittelwert

$\psi = 3{\cdot}67$ Volt für die mit H-Atomen behandelte Thalliumoberfläche.

[1]) Wie man aus Fig. 6b ersieht, stellt die Fowlersche Formel die Empfindlichkeitskurve von der langwelligen Grenze bis zu etwa 250 mμ gut dar, so dass eine Berechnung von ψ möglich ist. Erst unterhalb 250 mμ tritt eine systematische Abweichung auf, die durch den anomalen Verlauf der Empfindlichkeitskurve (Fig. 6a) bei 250 mμ bedingt ist. [2]) Pietsch, E., Z. Elektrochem. **39** (1933) 577. [3]) Boehm, E. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. **119** (1926) 385.

c) Katalytische Aktivität von Platin, Silber, Aluminium und Thallium gegenüber der Wasserstoffrekombination.

Da Zahlenwerte der relativen Aktivität nicht für alle angeführten Metalle und nicht in der von uns verwendeten Oberflächenbeschaffenheit vorhanden sind, wurde deren Aktivität neu bestimmt, und zwar unmittelbar vor der Ermittlung des Austrittspotentials der mit Wasserstoffatomen behandelten Oberfläche, ohne dass die Apparatur zwischendurch geöffnet wurde.

Fig. 7 gibt die Erwärmung des Calorimeters durch die abgegebene Rekombinationswärme in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Aus diesen Kurven lässt sich die der Erwärmung pro Zeiteinheit und damit der Aktivität proportionale Temperaturdifferenz ΔT bis zur

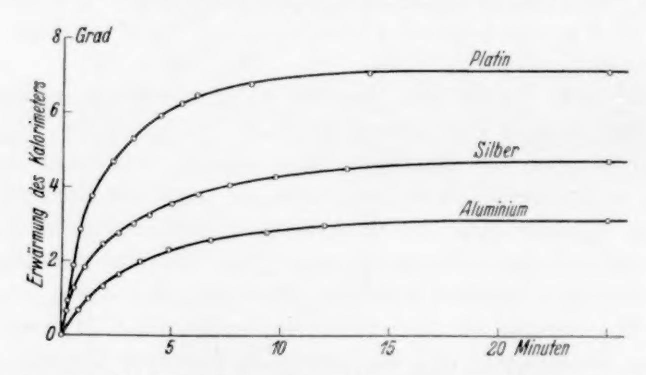


Fig. 7. Erwärmung des Calorimeters bei Platin-, Silber- und Aluminiumoberflächen während der Behandlung mit atomarem Wasserstoff.

Gleichgewichtstemperatur entnehmen. Die in verschiedenen Versuchen bei gleichen Versuchsbedingungen für Platin, Silber und Aluminium erhaltenen Temperaturdifferenzen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit höherer Konzentration an atomarem Wasserstoff durchgeführt. Um trotzdem vergleichbare ΔT-Werte zu erhalten, dienten im Hochvakuum aufgedampftes Silber und Aluminium als Bezugsmetalle. Die gemessenen Temperaturerhöhungen sind in Tabelle 6 in der Reihenfolge der Messungen zusammengestellt. In der letzten Kolonne sind die mittels des Silberwertes auf gleiche H-Atomkonzentration umgerechneten ΔT-Werte enthalten.

Tabelle 5. **Durch Rekombination von H-Atomen an verschiedenen Metalloberflächen erhaltene Temperaturzunahme ΔT des Calorimeters.**

Metall	Vorangehende Behandlung		ΔT
Platin	In Luft geglüht		6·90°
„	„ „ „	1. Versuch	7·15°
		2. „	7·00°
Silber	Im Hochvakuum aufgedampft		4·85°
„	Im Hochvakuum aufgedampft	1. Versuch	5·18°
		2. „	4·99°
Aluminium	Im Hochvakuum aufgedampft	1. „	3·20°
		2. „	3·30°

Als mittlere ΔT-Werte ergeben sich: Platin 7·02°, Silber 5·01°.

Tabelle 6. **Durch Rekombination von H-Atomen an verschiedenen Metalloberflächen erhaltene Temperaturzunahme ΔT des Calorimeters (höhere H-Atomkonzentration als bei den Versuchen in Tabelle 5).**

Metall	Vorangehende Behandlung		ΔT	ΔT umgerechnet auf gleiche H-Atomkonz. wie in Tabelle 5
Thallium	Im Hochvakuum aufgedampft	1. Versuch	14·95°	5·45°
		2. „	14·75°	
Aluminium	Im Hochvakuum aufgedampft	1. „	9·20°	3·40°
		2. „	9·30°	
Silber	Im Hochvakuum aufgedampft	1. „	13·80°	5·01°
		2. „	13·50°	
Thallium	Im Hochvakuum aufgedampft	1. „	17·75°	6·50°
		2. „	17·65°	
Aluminium	Im Hochvakuum aufgedampft		9·10°	3·34°

Die in Tabelle 6 zusammengestellten Versuche sollten die Aktivität reinen Thalliums ergeben. Man sieht nun, dass die beiden Thalliumwerte stark streuen, obwohl die dazwischen und anschliessend aufgenommenen Aluminiumwerte untereinander und mit den Aluminiumwerten der Tabelle 5 gut übereinstimmen. Ausserdem liegen die ΔT-Werte des Thalliums überraschend hoch. Wir möchten daher annehmen, dass die Thalliumwerte nicht zum Vergleich mit den Platin-, Silber- und Aluminiumwerten herangezogen werden dürfen. Ein solcher Vergleich setzt vollkommen gleiche Oberflächenbeschaffenheit voraus, in unserem Fall spiegelnd blanke Oberflächen. Wie in Abschn. 4b erwähnt wurde, zeigten jedoch die Thalliumoberflächen nach der Behandlung mit Wasserstoffatomen ein mohrartiges, bläulich-

graues Aussehen. Aus diesem Grunde dürfte die aktive Oberfläche wesentlich grösser als bei den blanken Metallspiegeln gewesen sein, wodurch die Aktivität zu gross war[1]).

Berücksichtigt man die Aluminiumwerte der Tabellen 5 und 6, so erhält man als mittleren ΔT-Wert für

Aluminium 3·33°.

Für die relativen Aktivitäten a, bezogen auf Platin gleich Eins, ergibt sich

Platin 1·00, Silber 0·71, Aluminium 0·47.

Man kann schliesslich mit Hilfe der beobachteten Temperaturerhöhungen unter Annahme einer vollständigen Rekombination der H-Atome am Platin den Dissoziationsgrad des Wasserstoffes beim Auftreffen auf das Calorimeter abschätzen. Man erhält hierfür bei der höheren H-Atomkonzentration der zweiten Versuchsreihe den Wert 0·055[2]).

5. Besprechung der Ergebnisse.

a) Polarisation des adsorbierten Wasserstoffs.

In Tabelle 7 sind die Austrittspotentiale ψ vor und nach dem Beladen reiner Metalloberflächen mit atomarem Wasserstoff noch einmal zusammengestellt. Die eingeklammerten Werte in der dritten Kolonne für Gold und Silber sind aus früheren Versuchsergebnissen[3]), bei denen die Metalloberflächen mit Wasserstoffionen bombardiert wurden, nach den Fowlerschen Formeln (3) berechnet.

Tabelle 7. Austrittspotentiale ψ vor und nach dem Beladen reiner Metalloberflächen mit atomarem Wasserstoff.

Metall	Austrittspotential ψ in Volt: Vor dem Beladen mit H	Nach dem Beladen mit H	$\Delta\psi$
Platin	6·35	4·11	−2·24
Gold	4·90[4])	(4·05)	−0·85
Silber	4·78	3·97	−0·81
„	4·78	(3·94)	−0·84
Thallium	3·68	3·67	−0·01
Aluminium	2·81	3·62	+0·81

[1]) Das Austrittspotential braucht durch die Vergrösserung der Oberfläche nicht beeinflusst zu werden. [2]) Näheres in der Breslauer Dissertation von H. Csesch. [3]) Suhrmann, R., Z. Elektrochem. **35** (1929) 681. [4]) Aus Messungen von L. W. Morris [Physic. Rev. **37** (1931) 1263], von Fowler [Physic. Rev. **38** (1931) 45] nach den Formeln (3) berechnet.

Nach den in Abschn. 1 angestellten Überlegungen sollte $\Delta\psi$ auf Grund von Gleichung (1) proportional dem Dipolmoment der adsorbierten polarisierten Wasserstoffatome sein. Deren Dipolmoment sollte von der Feldstärke an der Metalloberfläche und der von der positiven Ladung des Dipols auf die negative ausgeübten Anziehungskraft abhängen. Es ist daher zu erwarten, dass bei ein und derselben adsorbierten Atomart (Wasserstoff) und Metalloberflächen mit verschiedenem Austrittspotential ψ die Änderung $\Delta\psi$ des Austrittspotentials durch eine verhältnismässig einfache Funktion von ψ dargestellt werden kann.

Wie Fig. 8 zeigt, hängt $\Delta\psi$, soweit die Messergebnisse erkennen lassen, linear von ψ ab. Die erhaltene Gerade geht allerdings nicht durch den Koordinatenanfang, wie man zunächst annehmen sollte, sondern schneidet die Abszisse bei $\psi_0 = 3{\cdot}75$ Volt. Der Grund hierfür liegt sehr wahrscheinlich in der Elektronenaffinität der Wasserstoffatome, die ihrerseits die Metalloberfläche polarisieren. Die Einwirkung der Polarisation der *H*-Atome auf die entweichenden Elektronen wird vermutlich durch die Elektronenverschiebung in der Metallunterlage bei einem Austrittspotential von $\psi_0 = 3{\cdot}75$ Volt aufgehoben, d. h. an einem Metall mit dem Austrittspotential $\psi = \psi_0$ Volt wird ψ durch adsorbierte Wasserstoffatome nicht geändert, obwohl diese an der Metalloberfläche eine Polarisation erfahren. Die Änderung des Austrittspotentials $\Delta\psi$ ist daher bei adsorbiertem Wasserstoff kein direktes Mass für die Polarisation der adsorbierten Atome; Gleichung (1) gilt also in diesem Falle wegen der Elektronenaffinität des Wasserstoffes nicht mehr exakt[1]).

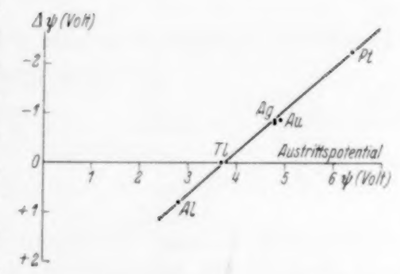


Fig. 8. Abhängigkeit der durch Einwirkung atomaren Wasserstoffes hervorgerufenen Änderung $\Delta\psi$ des Austrittspotentials vom Austrittspotential des Metalles.

[1]) Es wäre daher nicht ohne weiteres möglich, die an einer Metalloberfläche wirksame Feldstärke aus $\Delta\psi$ nach Gleichung (1) zu berechnen, auch wenn man die Polarisierbarkeit von freien Wasserstoffatomen im elektrischen Felde kennen würde. Bei adsorbierten Alkaliatomen, deren Elektronenaffinität sicherlich gegenüber der der Metalloberfläche vernachlässigt werden darf, ist dies eher möglich, sobald die $\Delta\psi$-Werte an den betreffenden Metalloberflächen genügend exakt be-

Bei Metalloberflächen, deren Austrittspotential kleiner als 3·75 Volt ist, vermag also der adsorbierte Wasserstoff Elektronen aus der Metalloberfläche herauszuziehen. Bei Alkalimetalloberflächen als Adsorbens ist dies ebenfalls zu erwarten; denn diese Metalle besitzen ein besonders kleines Austrittspotential. In der Tat ist der Wasserstoff in ihren Hydriden als negatives Ion gebunden.

b) Beziehungen zwischen dem Austrittspotential und der katalytischen Aktivität.

Wie in Abschn. 1 ausgeführt wurde, ist ein Zusammenhang zwischen der polarisierenden Wirkung von Metalloberflächen, also ihrem Austrittspotential ψ und der katalytischen Aktivität zu erwarten. In Tabelle 8 ist daher einerseits ψ, andererseits die Aktivität des betreffenden Metalles, bezogen auf Platin gleich Eins, eingetragen.

Tabelle 8. Austrittspotentiale ψ und katalytische Aktivität bezüglich der Wasserstoffrekombination.

Metall	ψ in Volt	Aktivität im relativen Mass
Platin	6·35	1
Palladium	4·99[1])	0·87[3])
Silber	4·78	0·71
Kupfer	4·33[2])	0·66[3])
Aluminium	2·81	0·47

Für Palladium und Kupfer wurden die Werte Literaturangaben entnommen. Fig. 9 lässt erkennen, dass die Aktivität der untersuchten Metalle innerhalb der Fehlerstreuung linear von ψ abhängt, und zwar ist sie dem Austrittspotential direkt proportional. Da anzunehmen ist, dass die Polarisation der adsorbierten Atome ebenfalls direkt proportional ψ verläuft, ist auch die Aktivität der Polari-

stimmt worden sind. Für freie Alkalimetallatome ist auch die Polarisierbarkeit im elektrischen Felde durch die Messungen von K. Scheffers und J. Stark [Physik. Z. **35** (1934) 625] bekannt.

[1]) Dubridge, L. A. und Roehr, W. W., Physic. Rev. **39** (1932) 99. [2]) Goetz, A., Z. Physik **43** (1927) 531. [3]) Die Aktivitätswerte für Palladium und Kupfer wurden nach den Messungen von K. F. Bonhoeffer [Z. physik. Chem. **113** (1924) 199] mit Hilfe des Silberwertes, der den Bonhoefferschen Messungen und den unserigen gemeinsam ist, auf Platin gleich Eins umgerechnet; es ist nicht ganz sicher, ob die Umrechnung ohne weiteres zulässig ist; bei den Metallen, welche gasförmige Hydride bilden, dürfte dies wohl nicht der Fall sein.

sation proportional; sie wird also durch die in der Metalloberfläche infolge der Elektronenaffinität des Wasserstoffes hervorgerufene Elektronenverschiebung wahrscheinlich nicht beeinflusst. Dies ist durchaus verständlich, denn für die Aktivierung der H-Atome ist nicht die Gesamtänderung des Elektronenaustrittspotentials, sondern nur die elektrische Deformation der adsorbierten Wasserstoffatome massgebend.

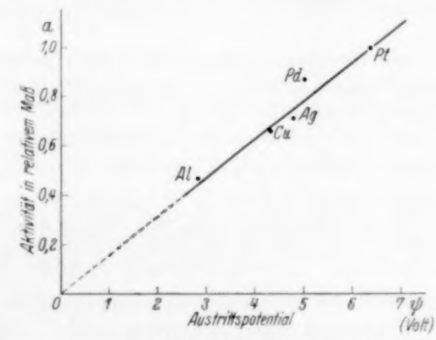


Fig. 9. Abhängigkeit der Aktivität reiner Metalloberflächen von ihrem Austrittspotential.

Den Vorgang der Wasserstoffrekombination an einer Metalloberfläche können wir uns hiernach wie folgt vorstellen. Die Oberfläche bedeckt sich zunächst mit einer einfachen Schicht polarisierter H-Atome. In dem an einen Dipol herankommenden H-Atom wird durch das polarisierte Adsorbat ebenfalls ein Dipol induziert. Die beiden aneinandergelagerten Dipole reagieren und das gebildete Wasserstoffmolekül verlässt die Oberfläche, um durch ein neues adsorbiertes Wasserstoffatom ersetzt zu werden.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Gewährung experimenteller Hilfsmittel unterstützt, wofür wir an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Breslau, Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule und der Universität.

Die enzymatische Spaltung von Salicin durch Emulsin in schwerem Wasser.

Von

E. W. R. Steacie[1]).

(Eingegangen am 8. 2. 35.)

In gewöhnlichem und schwerem Wasser wurde die Geschwindigkeit der Zerlegung von Salicin durch Emulsin untersucht. Es wird gefunden, dass die Reaktion in schwerem Wasser um 25% schneller verläuft.

In einer früheren Mitteilung[2]) ist gezeigt worden, dass die enzymatische Rohrzuckerinversion etwa 25% langsamer in D_2O als in H_2O verläuft. Da biologische Prozesse offenbar in schwerem Wasser oft gehemmt werden und da hydrolytische Vorgänge bei biologischen Reaktionen von grosser Bedeutung sind, hätte man eigentlich eine wesentlich stärkere Verlangsamung erwarten sollen. Die Untersuchung der Geschwindigkeit anderer Enzymreaktionen erschien daher von grossem Interesse. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Geschwindigkeit der Spaltung von Salicin unter der Einwirkung von Emulsin.

Experimentelles.

Wie früher wurde die Mikropolarimetermethode angewandt. Das Salicin wurde von Merck bezogen, Emulsin stellte uns freundlicherweise Prof. Helferich, Leipzig, zur Verfügung[3]).

Das Enzym wurde in einem Acetatpuffer von $p_H = 4{\cdot}5$ verwendet.

Es wurden Lösungen angesetzt in gewöhnlichem Wasser und in 99·6%igem D_2O. Sie enthielten 3·91 mg Salicin in 0·1 cm³ und waren an Natriumacetat und Essigsäure je 0·5 mol. Die Enzymlösungen wurden von Zeit zu Zeit neu bereitet, sie enthielten 10 mg Enzym in 0·5 cm³ gewöhnlichem Wasser und waren für gewöhnlich bei der Verwendung noch nicht 24 Stunden alt, in keinem Falle jedoch älter als 48 Stunden. Die Enzymlösungen waren ziemlich trübe, doch hatte dies anscheinend keinen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit, wie noch gezeigt wird.

---

1) Steacie, E. W. R., Royal Soc. of Canada Research Fellow. 2) Steacie, E. W. R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 6. 3) Zur Darstellungsmethode vgl. Helferich, Z. physiol. Ch. **209** (1932) 272.

Bei Verwendung von zwei verschiedenen Proben schweren Wassers konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Für jeden Versuch wurden etwa 130 mg der Salicin-Pufferlösung abgewogen und dazu mit einer Mikrometerpipette 2·5 mg der Enzymlösung hinzugefügt. Die Versuchslösung enthielt so etwa 3·84 mg Salicin und 0·035 mg Enzym auf 100 mm³. Bei den Lösungen in schwerem Wasser betrug infolge des Austausches der *OH*-Ionen die D_2O-Konzentration etwa 97 Molproz. des Gesamtwassers.

Ergebnisse.

Wie in der früheren Mitteilung werden die Ergebnisse am besten wiedergegeben durch den Enzymwert *W*, der durch

$$W = 2/w \cdot T_{50}$$

definiert ist, wobei *w* die Anzahl Milligramme Enzym pro 100 mm³ Lösung und T_{50} die Halbwertzeit in Minuten sind.

Tabelle 1. Salicinkonzentration = 3·84 ± 0·04 mg/100 mm³.

Vers.-Nr.	Enzym-lösung	*w*	Molproz. D_2O	T_{50} Min.	*W*
1	1	0·0411	0·0	48·0	1·01
2	2	0·0408	0·0	42·0	1·17
3	2	0·0404	0·0	48·0	1·03
4	2	0·0407	0·0	45·0	1·09
7	3	0·0342	0·0	57·5	1·02
9	4	0·0356	0·0	54·0	1·04
11	5	0·0326	0·0	56·5	1·08
14	6	0·0346	0·0	58·5	0·99
5	3	0·0394	96·8	40·0	1·27
6	3	0·0340	96·8	36·5	1·61
8	4	0·0340	96·8	43·5	1·35
10	5	0·0343	96·8	45·0	1·30
12	5	0·0377	96·8	43·0	1·23
13	6	0·0348	96·8	46·5	1·24

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, stimmen die Ergebnisse der Versuche mit den verschiedenen Lösungen des Enzyms gut überein. Etwaige Veränderungen in der Zusammensetzung des Enzyms und seiner Konzentration und das Alter der Lösungen hatten also keinen merklichen Einfluss auf die Versuchsergebnisse.

Der Mittelwert des Enzymwertes *W* für alle Versuche mit gewöhnlichem Wasser ist danach 1·055, mit schwerem 1·33. Wir finden also $W_{D_2O} : W_{H_2O} = 1{\cdot}26$, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist in schwerem Wasser um 25 % grösser als in gewöhnlichem.

Diskussion.

Nachdem festgestellt worden war, dass die Rohrzuckerinversion in D_2O etwas langsamer als in H_2O ist, wird nun bei Salicin und Emulsin der entgegengesetzte Effekt beobachtet, die Reaktion in schwerem Wasser ist ein wenig schneller. In beiden Fällen indessen ist der Unterschied in den Geschwindigkeiten verhältnismässig klein.

Wenn man berücksichtigt, dass die beiden Untersuchungen verschiedene Enzyme wie verschiedene Substrate betreffen, so mag es vielleicht berechtigt sein, ganz allgemein für die Geschwindigkeit von hydrolytischen Enzymreaktionen keine erhebliche Veränderung in schwerem Wasser anzunehmen. Man mag daraus entnehmen, dass die oft berichtete Behinderung biologischer Prozesse in schwerem Wasser nicht auf der Unterdrückung von Hydrolysenvorgängen auf enzymatischer Grundlage beruht.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. Herrn Prof. Bonhoeffer bin ich für seine Anteilnahme und Ratschläge, sowie für die Bereitstellung der Institutsmittel zu Dank verpflichtet.